DER EINFLUSS VON KUPFER
AUF DIE
CHEMISCHEN UND PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DES EISENS

INAUGURAL-DISSERTATION
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT LEIPZIG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

ACAD. LIBRARY BERN

VORGELEGT VON
WILHELM MUELLER
AUS LEIPZIG

LEIPZIG
MASCHINENSATZ UND DRUCK VON HALLBERG & BÜCHTING
(INH. L. A. KLEPZIG)

[1906]

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und *Ostwald.*

Leipzig, den 18. Juni 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Bei der Indruckgabe meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern meinen respektvollen Dank auszusprechen, insbesondere Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Beckmann in Leipzig für die so liebenswürdige Förderung meines späten Studiums, und Herrn Geheimen Bergrat Prof. Dr. Wedding in Berlin für die vielfachen mir gegebenen Anregungen.

Literaturnachweis.

(Die Ziffern der Fußnoten beziehen sich auf die Nummern dieses Verzeichnisses.)

1. *Wedding,* Ausf. Handbuch der Eisenhüttenkunde, 1891—96, I.
2. *Ledebur,* Eisenhüttenkunde, 1902, I.
3. *Stahl und Eisen,* 1882, I., A. Wasum: Über den Einfluß von Schwefel und Kupfer auf den Stahl beim Verarbeiten desselben in der Wärme.
4. *Journal of the Iron and Steel Institute,* 1889, I. S. 123: On the Influence of Copper on the tensile strength of Steel, by Dr. E. J. Ball and Mr. A. Wingham.
5. *Stahl und Eisen,* 1894, I. S. 477 ff., 523 ff.: Über Prof. J. O. Arnolds und R. A. Hadfields Untersuchungen über den Einfluß der Bestandteile des Eisens auf seine Eigenschaften. Von A. Ledebur.
6. *Journal of the Iron and Steel Institute,* 1897, I. S. 542: Copper in Steel, by A. L. Colby.
7. *Stahl und Eisen,* 1899, I. S. 237: Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und des mikroskopischen Gefüges mit den physikalischen Eigenschaften von Eisen und Stahl. Von Hans Freih. von Jüptner.
8. *Stahl und Eisen,* 1900, I. S. 536 ff., S. 583 ff.: Der Einfluß des Kupfers auf das Eisen. Von W. Lipin.
9. *Stahl und Eisen*, 1900, II. S. 939: Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung des Stahles und seinen mechanischen Eigenschaften. Von H. Freih. von Jüptner.
10. *Stahl und Eisen*, 1901, II. S. 853, 1186, 1242: Der Einfluß von Kupfer auf Stahlschienen und Bleche. Von A. Ruhfus. Polemik über diese Arbeit.
11. *Journal of the Iron and Steel Institute,* 1901, I. S. 104 ff. Notes on alloys of Copper and Iron. By J. E. Stead.
12. — Derselbe Band, S. 518: Copper in Iron and Steel.
13. *Journal of the Iron and Steel Institute,* 1901, II. S. 122 ff.: The effect of Copper on Steel for Wire making. By Stead and Wigham.
14. *Journal of the Iron and Steel Institute,* 1902, I. S. 638: Influence of Copper on Steel.

Kupferhaltiges Eisen kommt verhältnismäßig oft vor. Das Kupfer stammt entweder aus den verhütteten Erzen, oder, allerdings sehr selten, aus den angewandten Zuschlägen. Das Kupfer der Erze bleibt äußerst hartnäckig mit dem Eisen vereint. Beim Rösten läßt sich nur ein geringer Teil in wasserlösliche Salze überführen, welche dann ausgelaugt werden. Beim Hochofenprozeß wird alles Kupfer reduziert, und bei den verschiedenen Verbesserungsverfahren bleibt der ursprüngliche Kupfergehalt unverändert.[1]) Diese Erscheinungen lassen sich ohne weiteres aus dem Umstande erklären, daß das im Vergleich mit Eisen edlere Metall Kupfer als Oxyd seinen Sauerstoff leichter abgibt, als jenes, und daß es als Element schwerer oxydierbar ist.

Einige Analysenresultate kupferhaltiger Eisenerze seien nach „Ledebur, Eisenhüttenkunde“ angeführt:

		%Fe:	%Cu:
1.	Spateisenstein von Struthütten	38,86	0,03,
2.	„ Grube Wingertshart	34,70	0,10,
3.	„ von Iglό	33,61	1,05,
4.	„ Grube Zahma	33,66	0,05,
5.	Roteisenerz, nordafrikanisch, (sog. Moktaerz)	62,54	0,07.

Es ergibt sich auf Eisen berechnet bei 1. 0,077%,

[1]) 1, 2.

bei 2. 0,29%, bei 3. 3,12%, bei 4. 0,15% und bei 5. 0,112% Cu.

Kupferhaltiger Schwefelkies, dessen wichtigstes Fundgebiet die spanische Provinz Huelva ist, enthält 2,7—6% Cu. Da die völlige Austreibung des Schwefels aus diesem Mineral durch Rösten an sich unmöglich ist, lohnt sich seine Verarbeitung auf Eisen nur dann, wenn gleichzeitig das Kupfer gewonnen werden soll. Man röstet zu diesem Zweck unter Zusatz von Chlornatrium, wodurch das Kupfer in Chlorid verwandelt und ausgewaschen werden kann. Das übrigbleibende sogenannte Purpurerz enthält 65—67,34% Fe und 0,12—0,18% Cu, also 0,182—0,243% des Gesamtmetalls an Kupfer.

Wedding berichtet in seinem ausführlichen Handbuch der Eisenhüttenkunde im 3. Bande über Analysen der in Flachau in Steiermark als Zuschlag verwandten Tonschiefer. Drei Proben dieses Materiales enthielten Spuren von Kupfer.

Wie es also Möglichkeiten gibt, daß Kupfer unbeabsichtigt in das Eisen gelangt, so ist andererseits der Fall nicht ausgeschlossen, daß Kupfer absichtlich dem Eisen zugesetzt werden könnte, gehen doch, wie wir unten sehen werden, die Ansichten darüber weit auseinander, ob Kupfer im Eisen mehr schädlich oder nützlich sei.

Longmaid[1]) nahm ein Patent auf ein Verfahren, pro Tonne Eisen 1,25—5 kg Kupfer zuzusetzen. Es ist mir allerdings nicht gelungen, in der Literatur darüber Aufschluß zu finden, ob und wann dieses Patent erfolgreich ausgeübt worden ist.

Nach Lipin[2]) hindert nur der hohe Kupferpreis

---

[1]) 1. [2]) 8.

daran, dem Gießereieisen Kupfer zuzusetzen, um es dünnflüssiger und dichter zu machen.

Eisenhaltige Kupferlegierungen.

Eisenhaltige Legierungen des Kupfers mit anderen Metallen sind eine ganze Reihe bekannt,[1]) so Keirmetall mit 54% Cu, 40,5% Zn und 5,5% Fe, Aichmetall mit 60% Cu, 38,2% Zn und 1,8% Fe, Sterrometall mit 60% Cu, 34—44% Zn, 2—4% Fe und 1—2% Sn, weißes Messing mit 80% Zn, 10% Cu und 10% Fe, und Talmigold mit 86,4% Cu, 12,2% Zn, 1,1% Sn und 0,3% Fe. In allen diesen Legierungen ist die Festigkeit höher als in denselben Mischungen ohne Eisen.

Die Legierbarkeit von Eisen und Kupfer.

Über die Verhältnisse, in welchen sich Kupfer und Eisen legieren lassen, lauten die Meinungen der Forscher, welche sich mit dieser Frage beschäftigt haben, sehr verschieden. Die beinahe unüberwindlichen Schwierigkeiten, welche sich einstellen, wenn man absolut reines Eisen erzeugen will, machen es erklärlich, daß für Legierungsversuche immer nur technisch reines Eisen verwandt werden kann. Die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kupfer und umgekehrt hängt offenbar von der chemischen Zusammensetzung des Eisens ab.

W. Lipin[2]) gibt als Maximum der Aufnahmefähigkeit des grauen und des weißen Roheisens für Kupfer 4,9% an.

Nach Stead[3]) legiert sich reines Eisen mit Kupfer

---

[1]) 1. [2]) 8. [3]) 11.

in jedem Verhältnis. Er teilt die Eisenkupferlegierungen in drei Gruppen ein:

1. Legierungen mit < 2,73% Fe, > 97,27% Cu,
2. „ „ 2,73—92% Fe, und
3. „ „ > 92% Fe.

Nach Stead wird die aufnehmbare Menge von Kupfer durch die Gegenwart von Kohlenstoff beschränkt. So nimmt Stahl mit 1% C nur bis zu 15% Cu auf, graues Roheisen bis zu 7,5% Cu. Stead beobachtete jedoch in den meisten Kupfereisenlegierungen Kügelchen von ausgeschiedenem Kupfer, deren Menge zunahm, je rascher die Abkühlung erfolgte.

Eine Legierung von 50% Cu und 50% Fe trennte sich beim Schmelzen in einem mit Holzkohle gefütterten Tiegel in eine obere Schicht mit 87% Fe, 10,34% Cu und 2,07% C, und eine untere mit 9,6% Fe, 90,02% Cu und 0,08% C. Die untere Schicht schmolz er nochmals unter Zusatz von Holzkohle, und es fand unter erneuter Kohlenstoffaufnahme eine abermalige Trennung satt, und zwar enthielt nun die obere Schicht ca. 2% Cu und 10% C, die untere 10% Fe und 0,08% C.

Ledebur[1]) sagt ebenfalls, daß reines Kupfer und reines Eisen sich in allen Verhältnissen mischen lassen, daß aber wachsender Kohlenstoffgehalt die aufnehmbare Menge Kupfer herabsetzt, und die Legierungen zum Saigern geneigt macht. Zusatz von Kohlenstoff zu kupferreichem Eisen verursache eventuell eine völlige Trennung in eine obere, kohlenstoffhaltige, kupferarme Eisenschicht, und in eine untere, kohlenstoffreie, eisenarme Kupferschicht.

Wedding[2]) fand, daß Kupferlegierungen oft zer-

---

[1]) 2. [2]) 1.

fallen, und daß reines Schmiedeeisen sich mit Kupfer in allen Verhältnissen bis zu 50% legieren läßt.

Nach Karsten[1]) nimmt Eisen nur etwa 2% Kupfer und Kupfer nur sehr wenig Eisen auf.

Richardson[1]) stellte durch Zusammenschmelzen von Eisendraht mit galvanisch gefälltem Kupfer Legierungen mit 83,4%, 80%, 50% und mit 20% Kupfer her.

Mushet[1]) konnte weder graues, noch weißes Roheisen mit mehr als 5% Kupfer legieren. Er stellte einen Guß aus Stahl mit 5% Kupfer her, welcher keine Spur von Kupferausscheidungen zeigte. Ein Guß von Stangenstahl mit 10% Kupfer zeigte auf dem Bruche Kupferpünktchen, während ein Stück mit 20% Kupfer schon beim Feilen oben stahlfarbig, unten kupferfarbig erschien, also keine Legierung mehr war.

Schmelzversuche.

Meine erste Aufgabe mußte, wie sich aus den Literaturangaben ohne weiteres ergibt, die Vornahme von Schmelzversuchen sein. Ich bediente mich des Goldschmidtschen Verfahrens und zwar benutzte ich das „Thermitschwarz". Anfangs schmolz ich in sogenannten „Goldschmidtschen Spezialtiegeln", welche innen mit Magnesiamasse ausgekleidet sind. Da diese aber kostspielig und nur begrenzt haltbar sind[2]), suchte ich einen Ersatz, und fand einen solchen in einfachen hessischen Tiegeln mit Kalkeinlage.[3]) Ich stellte mir aus Schlemmkreide und sehr verdünntem Leimwasser eine dicke Pasta her. Die Tiegel wurden innen dicht mit dieser Pasta bestrichen und in einem sauren Ofen

[1]) 1. [2]) Die Magnesiamasse bröckelt schnell ab.

[3]) Zur Vermeidung von Eintritt von Si aus dem Tiegel in die Schmelze.

langsam auf ca. 800° angehitzt, worauf ich sie im Ofen erkalten ließ. Die so vorbereiteten Tiegel halten allerdings nur eine Schmelze aus.

Auf die zur Schmelze bestimmten Gemenge wurde im Tiegel eine Messerspitze voll von der Goldschmidtschen Zündmasse gebracht, und diese durch ein Sturmzündholz entzündet. Die Reaktion verlief in allen Fällen prompt innerhalb weniger Sekunden. Besonders bei den kupferreichen Gemischen war sie sehr lebhaft und geschah unter heftigem Spritzen. Die fertige Schmelze goß ich aus den Goldschmidtschen Tiegeln mit der Schlacke in sogenannte Gießereischerben, während ich sie bei Verwendung meiner hessischen Tiegel in diesen selbst erkalten ließ. In beiden Fällen schützte die Schlacke die heiße Legierung gegen den Einfluß der Luft.

Das Erkalten dauerte 90—120 Minuten. Nach dem Erkalten zerschlug ich die hessischen Tiegel. Der Metallregulus ließ sich leicht durch Hämmern von der Schlacke befreien.

Ich schmolz der Reihe nach:

1. 200 Gramm Thermit ohne Zusatz,
2a. 200 „ „ mit 5 Gramm Fe_2O_3,
2b. 200 „ „ „ 20 „ Fe_3O_4,
3. 200 „ „ „ 0,6 „ CuO,
4. 200 „ „ „ 1,0 „ CuO,
5. 200 „ „ „ 1,25 „ CuO,
6. 200 „ „ „ 1,5 „ CuO,
7. 200 „ „ „ 3,6 „ CuO,
8. 200 „ „ „ 10,0 „ CuO,
9. 180 „ „ „ 30 „ CuO,
10. 110 „ „ „ 60 „ CuO und
11. 50 „ „ „ 100 „ CuO

und 20 Gramm Aluminiumpulver.

Das zur Verwendung gekommene Thermit hatte bei einer orientierenden Analyse einen Kupferghalt von 0,12% ergeben. Da sich bei einer qualitativen Prüfung von Schmelze 1. ergeben hatte, daß diese kupferhaltig war, wurden die Schmelzen 2a. und 2b. ausgeführt, um ein möglichst kupferfreies Vergleichsmaterial zu erlangen.

Thermit enthält etwa 50% Eisen, ich hatte also als Kupferoxyd bei 3. 0,48%, bei 4. 0,8%, bei 5. 1%, bei 6. 1,2%, bei 7. 2,88%, bei 8. 8%, bei 9. 26,6%, bei 10. 87,3% und bei 11. 320% Cu auf das vorhandene Fe zugesetzt. Das theoretisch zu erhaltende Gesamtmetall betrug bei:

3.	100,48	Gramm	mit	0,48	Cu = ca.	0,47 % Cu,
4.	100,8	„	„	0,80	„ = ca.	0,79 % Cu,
5.	101	„	„	1,00	„ = ca.	0,99 % Cu,
6.	101,2	„	„	1,20	„ = ca.	1,185% Cu,
7.	102,88	„	„	2,88	„ = ca.	2,80 % Cu,
8.	108	„	„	8,00	„ = ca.	7,40 % Cu,
9.	114	„	„	24,00	„ = ca.	21,05 % Cu,
10.	103	„	„	48,00	„ = ca.	46,6 % Cu und bei
11.	105	„	„	80,00	„ = ca.	76,2 % Cu.

Das Gewicht der wirklich erhaltenen Metallregulusse betrug bei den einzelnen Proben ungefähr 86, bezw. 85, bezw. 88, bezw. 84, bezw. 82, bezw. 83, bezw. 85, bezw. 87, bezw. 83, bezw. 79, bezw. 67, bezw. 78 Gramm. Dieser scheinbare Metallverlust hat seine Ursache darin, daß bei der heftig verlaufenden Reaktion Metallkugeln in die Schlacke geschleudert werden und in dieser nach dem Erkalten verbleiben.

Die erhaltenen Proben ließen sich ohne Ausnahme leicht sägen und feilen, etwa wie weiches Eisen. Die Farbe der Schnittflächen war bei 1 bis 8 eisenfarbig, bei 9 weißlich bronzefarbig, bei 10 gelbrot bronzefarbig

und bei 11 rotbronzefarbig. Alle Stücke erwiesen sich als homogene Legierungen, an welchen mit unbewaffnetem Auge und auch mit der Lupe Ausscheidungen von Kupfer oder Eisen nicht zu erkennen waren.

Analysen der erhaltenen Legierungen.

Zur Analyse wurden von jedem Stück die kleinere Hälfte mit Hilfe einer Kaltsäge abgesägt. Durch diese wird, da sie sehr langsam läuft, das zu sägende Stück nur wenig erwärmt. Eine größere Erwärmung würde sehr leicht eine Änderung des Gefüges zur Folge haben. Aus den zur Analyse bestimmten Stücken stellte ich mir dann teils durch trockenes Bohren[1]), teils durch Feilen mit einer jedesmal sorgfältig gereinigten Feile Späne her.

Zur Gewichtsanalyse auf Si, S, Cu und Al löste ich je 5 Gramm der Späne, anfangs unter Wasserkühlung, später unter gelindem Erwärmen langsam in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4. Dann wurde die Lösung im Dampfbad zur Trockne eingedampft und zweimal mit Salzsäure abgeraucht. Beim Lösen in konzentrierter Salpetersäure wird der Schwefel vollständig zu H_2SO_4 oxydiert und durch das Abrauchen wird die Kieselsäure (entstanden aus dem Si des Eisens durch Oxydation mit HNO_3) unlöslich abgeschieden.

Ich nahm in Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 auf und filtrierte durch ein quantitatives Filter. Das Filtrat wurde beiseite gestellt, der kieselsäurehaltige Filtrierrückstand wiederholt mit H_2SO_4 haltigem Wasser gewaschen, getrocknet und mit dem Filter in einem Platintiegel verascht. Hierauf wurde

[1]) Ohne Anwendung von Öl.

der Tiegel mit der Asche gewogen, diese mit konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet, um die Bildung von $FeFl_3$ zu vermeiden und dann mit Flußsäure übergossen. Flußsäure und das entstehende $SiFl_4$ wurden im Wasserbad abgedampft, die Schwefelsäure auf einem Finknerturm abgeraucht und schließlich der Tiegel geglüht. Die Gewichtsdifferenz ergab SiO_2.

Aus dem salzsauren Filtrat wurde nach folgender von Rothe[1]) gegebenen Methode das Eisen ausgeschüttelt. Die Lösung wird eingedampft auf ca. 40 ccm, in die obere Kugel des Rotheschen Schüttelapparates gebracht, der Rest in der Schale mit 20 ccm Salzsäure 1,1 und dann mit 25 ccm Äthersalzsäure[2]) nachgespült. Nun wird unter Kühlung mit Wasser mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Man läßt die wässrige untere Flüssigkeit in die untere Kugel ablaufen und schüttelt sie nochmals mit 100 ccm Äther aus. Hierbei geht beinahe das ganze Eisen als Chlorid in den Äther über. Die wässrige Flüssigkeit enthält nur noch Spuren von Eisen, aber das gesamte Kupfer, den Schwefel als Schwefelsäure, das Mangan und das Aluminium. Daß Schwefelsäure nicht in den Äther übergeht, hat Krug bewiesen[3]); ich überzeugte mich davon, das die ätherische Lösung auch frei von Kupfer, Mangan und Aluminium war. Ich verdampfte nun den größten Teil der freien Salzsäure, verdünnte mit Wasser und fällte die Schwefelsäure in der bekannten Weise mit $BaCl_2$. Aus dem Filtrate entfernte ich den Überschuß von $BaCl_2$ durch H_2SO_4 und fällte das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelkupfer wurde

---

[1]) Mitt. aus den Königl. Technischen Versuchsanstalten 1892.

[2]) Dargestellt durch Sättigen von rauchender Salzsäure mit Äther unter Wasserkühlung.

[3]) Stahl und Eisen, 1905, Heft 15.

gesammelt, mit H_2S haltigem Wasser gewaschen, getrocknet, das Filter verascht, und der Niederschlag mit der Filterasche unter Zusatz von etwas Schwefel im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht schwach geglüht und als Cu_2S gewogen.

Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit 10 ccm 33prozentiger Natronlauge gekocht. Die Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit 250 ccm Wasser filtriert, mit Essigsäure angesäuert, und das Al durch Na_2HPO_4 als $AlPO_4$ gefällt.

Zur elektrolystischen Bestimmung des Kupfers, zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans, und zur zweiten Bestimmung des Siliciums und Schwefels löste ich weitere je 5 Gramm der Späne in derselben Weise und bestimmte Si und S wie bereits beschrieben. Das Filtrat der Schwefelsäurefällung wurde wieder vom überschüssigen $BaCl_2$ befreit und mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Ich nahm den Rückstand in Wasser auf, filtrierte, versetzte mit 10 Tropfen Salpetersäure 1,2 und fällte das Kupfer elektrolytisch. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde schließlich mit NH_3 neutralisiert und mit Ammonacetat versetzt und zur Fällung von Eisen und Aluminium gekocht. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und diese Lösung nochmals in gleicher Weise gefällt. Die beiden Filtrate dampfte ich etwas ein, und fällte Mangan als Sulfür. Dieses wurde gewaschen, getrocknet, geglüht und als Mn_3O_4 gewogen.

Für die Bestimmung des Kohlenstoffes wurden je 5 Gramm der Späne mit einer Lösung von 75 Gramm Kupferammoniumchlorid in 300 Gramm Wasser so lange gekocht, bis alles Eisen gelöst war, bis also das ungelöst Gebliebene durch einen außen am Boden des

Becherglases gleitenden Magneten nicht mehr angezogen wurde. Der gesamte Kohlenstoff des Eisens bleibt bei dieser Behandlung ungelöst. Das Eisen löst sich hierbei unter Kupferabscheidung. Das Kupfer bildet mit dem vorhandenen Überschuß von Kupferchlorid Kupferchlorür. Dieses in Wasser schwer lösliche Salz wurde schließlich durch Zusatz von je 75 ccm Salzsäure 1,12 in Lösung gebracht. Nun filtrierte ich durch Asbest, und wusch erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Dann brachte ich den Kohlenstoff mit dem Asbest in ein Porzellanschiffchen, nahm die am Trichter haftenden Kohlenstoffreste durch Abwischen mit etwas feuchtem Asbest auf und trocknete bei 80 bis 90°. Ich verbrannte den Kohlenstoff im Sauerstoffstrom, und ließ die gebildete Kohlensäure in der bekannten Weise durch Kalilauge absorbieren.

Zur Bestimmung des Phosphors wurden je 5 Gramm der Späne in je 30 ccm Salpetersäure 1,4 vorsichtig — anfangs unter Abkühlen — gelöst. Dann setzte ich zur Entfernung der Kieselsäure je 2 ccm Flußsäure zu und erhitzte den Kolben unter stetem Schwenken über einem kräftigen Bunsenbrenner erst so lange, bis der Inhalt ganz trocken geworden war, und schließlich, bis rotbraune Dämpfe nicht mehr auftraten. Auf diese Weise wird etwa bei der Lösung in Salpetersäure gebildete $H_3 PO_3$ zu Phosphorsäure oxydiert. Das Eisenoxyd wurde nun mit der Phosphorsäure in je 30 ccm Salzsäure 1,2 gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft, und der Trockenrückstand in HNO_3 gelöst.

Zu jeder Probe setzte ich 50 ccm der bekannten Molybdänsäurelösung und 10 Gramm Ammoniumnitrat. Nachdem letzteres in Lösung gebracht war, ließ ich 24 Stunden stehen, filtrierte die Niederschläge ab,

wusch sie mit 5% Kaliumnitratlösung bis zum Verschwinden der Eisenreaktion, und löste in je 15 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlösung und 30 ccm Wasser. Die nicht verbrauchte Natronlösung wurde mit $^1/_{10}$ Normalsalpetersäure zurücktitriert. Der Titer der Natronlauge für Phosphor war vorher mit Niederschlägen von phosphormolybdänsaurem Ammonium von bekanntem Phosphorgehalt[1]) festgestellt worden. 1 ccm der Lauge entsprachen 0,000154 Phosphor.

Die Ergebnisse aller Analysen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

1. Kupferbestimmungen.

Probe:	gef. Cu_2S	= Cu	gef. elektrolyt. Cu	Durchschnitt	entspr. % Cu	Angew. Cu als Cu O b. Schmelzen	Differenz %
1.	0,0145	0,0116	0,0141	0,01285	0,257	0	+ 0,257
2.a[2])	0,01015	0,00812	—	0,00812	0,1624	0	+ 0,1624
2.b[2])	0,0078	0,00624	—	0,00624	0,1248	0	+ 0,1248
3.	0,0485	0,0388	0,0372	0,0380	0,760	0,47	+ 0,290
4.	0,0525	0,042	0,0432	0,0426	0,852	0,79	+ 0,062
5.	0,0622	0,04976	0,0496	0,04968	0,9936	0,99	+ 0,0036
6.	0,0775	0,0626	0,0630	0,0628	1,256	1,185	+ 0,071
7.	0,1925	0,154	0,1535	0,15375	3,075	2,80	+ 0,275
8.	0,485	0,388	0,3892	0,3886	7,772	7,4	+ 0,372
9.[3])	0,138	0,1104	0,1112	0,1108	22,16	21,05	+ 1,11
10.[3])	0,3875	0,310	0,3072	0,3086	61,72	46,6	+15,12
11.[4])	0,293	0,2344	0,2312	0,2326	93,04	76,2	+16,84

[1]) In analoger Weise aus phosphorsaurem Natrium gefällt.

[2]) Durchschnitt zweier gewichtsanalytischen Bestimmungen. Beide Proben wurden nicht elektrolysiert, da die Kupfermengen hierfür zu gering zu sein schienen.

[3]) Von 9. u. 10. wurden nur je $^1/_{10}$ der Lösung von 5 Gramm Legierung verwandt.

[4]) Von 11. wurde nur $^1/_{20}$ der Lösung von 5 Gramm Legierung verwandt.

2. Aluminiumbestimmungen.

Probe:	gef. $AlPO_4$	entspr. Al	= % Al
1.	0,0162	0,0036	0,072
3.	Spur	Spur	Spur
alle anderen	0	0	0

3. Manganbestimmungen.

Probe:	gef. Mn_3O_4	entspr. Mn	= % Mn.
1.	0,0203	0,014625	0,2925
3.	0,0162	0,011672	0,2334
4.	Spur	Spur	Spur
alle anderen	0	0	0

4. Siliciumbestimmungen.

Probe:	gef. SiO_2 I. Best.	II. Best.	Durchschnitt	entspr. Si	= % Si
1.	0,0120	0,0118	0,0119	0,00595	0,1190
2a.	0,0132	0,0126	0,0129	0,00606	0,1212
3.	0,0141	0,0125	0,0133	0,00625	0,125
4.	0,0102	0,0118	0,011	0,00517	0,1034
5.	0,0114	0,0107	0,01105	0,00541	0,1082
6.	0,0098	0,01103	0,01005	0,004725	0,0945
7.	0,0099	0,0098	0,09985	0,00463	0,0926
8.	0,0096	0,0102	0,0099	0,00465	0,0930
9.	0,003	0,0048	0,0039	0,00181	0,0362
10.	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
11.	0	0	0	0	0

5. Schwefelbestimmungen.

Probe:	gef. $BaSO_4$ I. Best.	II. Best.	Durchschnitt	entspr. S	= % S
1.	0,0292	0,0286	0,0289	0,00393	0,0786
2a.	0,0305	0,0280	0,02925	0,00398	0,0796
3.	0,0345	0,0302	0,03235	0,0044	0,088
4.	0,0322	0,0318	0,0320	0,00435	0,087
5.	0,0312	0,0308	0,0310	0,00422	0,0844
6.	0,0305	0,0312	0,03085	0,0042	0,084

Probe:	gef. $BaSO_4$ I. Best.	II. Best.	Durchschnitt	entspr. S	= % S
7.	0,0323	0,0304	0,03135	0,004298	0,0859
8.	0,0280	0,0288	0,0284	0,00389	0,0778
9.	0,0215	0,0221	0,0218	0,00299	0,0598
10.	0,0160	0,0144	0,0152	0,00208	0,0416
11.	0,0089	0,0095	0,0092	0,0012	0,024

6. Kohlenstoffbestimmungen.

Probe:	gef. CO_2	entspr. C	= % C
1.	0,0254	0,006876	0,1375
2a.	0,0232	0,0063	0,126
3.	0,0228	0,00622	0,1244
4.	0,0230	0,006272	0,1254
5.	0,0213	0,00581	0,1162
6.	0,0198	0,0054	0,108
7.	0,021	0,005727	0,11454
8.	0,0195	0,00531	0,1062
9.	0,0180	0,00491	0,0982
10.	0,0082	0,002236	0,0447
11.	0	0	0

7. Phosphorbestimmungen.

Probe:	Verbraucht $\frac{NaOH}{10}$	entspr. P	= % P
1.	11,7 ccm	0,0017968	0,0359
2a.	11,65 „	0,0017941	0,0359
3.	11,7 „	0,0017968	0,0359
4.	11,6 „	0,0017864	0,0357
5.	11,4 „	0,0017556	0,0351
6.	11,3 „	0,0017402	0,0348
7.	11,3 „	0,0017402	0,0348
8.	10,65 „	0,0016401	0,0328
9.	9,3 „	0,0014322	0,0286
10,	4,1 „	0,0006314	0,0126
11.	—	0	0

Zusammenstellung.

Probe:	Cu	Al	Mn	Si	S	C	P
1.	0,257	0,072	0,2925	0,119	0,0786	0,1375	0,0359
2a	0,1624	0	0	0,1212	0,0786	0,126	0,0359
2b[1])	0,1248	—	—	—	—	—	—
3.	0,76	Spur	0,2334	0,125	0,088	0,1244	0,0359
4.	0,852	0	Spur	0,1034	0,087	0,1254	0,0357
5.	0,9936	0	0	0,1082	0,0844	0,1162	0,0351
6.	1,256	0	0	0,0945	0,084	0,108	0,0348
7.	3,075	0	0	0,0926	0,0859	0,11454	0,0348
8.	7,772	0	0	0,0930	0,778	0,1062	0,0328
9.	22,16	0	0	0,0362	0,0598	0,0982	0,0286
10.	61,72	0	0	Spur	0,0416	0,0447	0,0126
11.	93,04	0	0	0	0,024	0	0

Resultate der Schmelzversuche und Analysen.

1. Eisen mit 0,1375% C läßt sich in allen Verhältnissen mit Kupfer legieren.

2. Beim Goldschmidtschen Verfahren geht, wenn man Kupferoxyd und Eisenoxyd im Überschuß mit Aluminium schmilzt, in erster Linie das gesamte Kupfer in die Legierung. Dieses Verhalten erklärt sich aus der geringeren Affinität des Kupfers zum Sauerstoff.

Eine Abweichung tritt nur ein, wenn Eisen in großem Überschuß und Kupfer nur in geringer Menge (als Sulfür?) vorhanden sind, so bei ba. und 2b.

3. Silicium, Kohlenstoff und Phosphor bleiben auch bei großem Überschuß von Metalloxyden beinahe quantitativ erhalten.

4. Aluminium und Mangan gehen schon bei geringem Oxydüberschuß als Oxyde in die Schlacke.

5. Kupfer verhindert die Entfernung des Schwefels aus dem Eisen. Bei Zusatz von Kupferoxyd zu Thermit erhöht sich zunächst sogar der Schwefelgehalt.

[1]) Bei 2b wurde nur Cu bestimmt.

Wenn Kupferoxyd nicht zugesetzt wird, werden offenbar geringe Mengen des Teiles des Schwefels, welcher an Eisen gebunden ist, oxydiert. Diese Oxydation wird durch anwesendes Kupfer vermieden.

Wie ist der Schwefel im kupferhaltigen Eisen gebunden?

Da von den Sulfiden des Kupfers Cu S und Cu_2S nur das letztere glühbeständig ist, kann auch nur dieses im Kupfer und Schwefel enthaltenden Eisen vorhanden sein, während ein mehr von Schwefel an Eisen gebunden ist. Daß der gesamte Schwefel wirklich an Kupfer unter Bildung von Cu_2S gebunden ist, solange genügend Cu zu seiner Bildung vorhanden ist, wurde durch folgenden Versuch bewiesen.

Je 3 Gramm Thermiteisen 1. und Kupfereisen 3. wurden mit dem von Wedding (1) beschriebenen Bromapparat auf Schwefel geprüft. Um die Auflösung von Cu_2S zu vermeiden, verwandte ich Salzsäure mit nur 2% HCl, und zwar für jede Probe nur 100 ccm, und erhitzte eine Stunde lang im Kohlensäurestrom. Hierbei lösen sich Eisen und Eisensulfid zu Eisenchlorür, während Kupfer und Kupfersulfür ungelöst bleiben. Der Schwefel des vorhandenen Eisensulfids entweicht als H_2S, und wird mit dem sich bildenden Wasserstoff zusammen in Bromlösung geleitet, und durch diese zu H_2SO_4 oxydiert. Nach Ablauf einer Stunde dampfte ich die Bromlösungen zur Trockne, nahm mit Wasser auf, filtrierte und prüfte mit $BaCl_2$ auf Schwefelsäure. Probe 3 gab keine Reaktion, während 1. nach 2 Minuten eine deutliche Fällung von $BaSO_4$ zeigte. In 3. ist also der gesamte Schwefel (0,088%) an das Kupfer (0,760%) gebunden, während 1. neben Cu_2S auch FeS oder eine niedrigere Schwefelverbindung des Eisens enthält.

In kupferhaltigem Eisen ist der Schwefel als Cu_2S zur Bildung von CuS 0,1298 S.

Resultat.

In kupferhaltigem Eisen ist der Schwefel als Cu_2S gebunden, vorausgesetzt, daß genügend Kupfer zur Entstehung dieser Verbindung vorhanden ist. Ein Überschuß von Schwefel wird vom Eisen gebunden.

Der Einfluss des Kupfers auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens.

Über den Einfluß des Kupfers auf die physikalischen Eigenscahften des Eisens hat sich in den letzten Jahrzehnten ein auffallender Wechsel in den Meinungen der Eisenhüttenleute vollzogen. Man kann sich kaum einen schrofferen Gegensatz denken, als denjenigen zwischen der Idee des oben erwähnten Longmaidschen Patentes, und der alten Auffassung, daß Kupfer unter allen Umständen schädlich auf die Qualität des Eisens wirkt. Diese letztere Auffassung war früher wiederholt Ursache dazu gewesen, ganze Eisenerzlager wegen ihres Kupfergehaltes unbenutzt zu lassen.

1. Rotbruch.

Am häufigsten wird behauptet, daß Kupfer im Eisen Rotbruch erzeugt. Jedenfalls ist aber dieser Einfluß nur oberhalb bestimmter Prozentmengen von Kupfer vorhanden. Die Grenze der noch nicht Rotbruch erzeugenden Kupfermenge hängt ab von der Menge anderer fremden Bestandteile. Nach Ledebur[1]) verursachen 0,2—0,3% Cu noch keinen Rotbruch, Wasum[2]) fand, daß selbst 0,862% Cu in aus Bessemer Stahl gewalzten Schienen Rotbruch noch nicht veranlaßten. Nach Untersuchungen von A. L. Colby[3])

[1]) 2. [2]) 3. [3]) 6.

macht 0,067—0,306% Cu Stahldraht nicht rotbrüchig. Er stellte weiter fest, daß 0,055—0,36% Cu in gerollten Stahlplatten keine Risse, und 0,292—0,486% Cu in gewalztem Stahl keine rauhe Oberfläche erzeugen.

Nach Lipin[1]) macht Kupfer erst in Mengen von mehr als 2 oder 3%, Eisen und Stahl rotbrüchig. Eine Notiz im Journal of the Iron and Steel Institute[2]) berichtet, daß der Einfluß von Kupfer auf die Entstehung von Rotbruch von der Charge abhängt. Bei schwedischen Erzen sei ein höherer Kupfergehalt zulässig, als bei deutschen. Da das Mengenverhältnis der fremden Elemente im Eisen bei gleichen Arbeitsmethoden durch die Charge bedingt ist, deckt sich diese Feststellung mit meiner oben aufgestellten Behauptung.

2. Schweißbarkeit.

Eine der wichtigsten Eigenschaften des Eisens ist seine Schweißbarkeit, d. h. jene Eigenschaft, vermöge welcher zwei stark erhitzte Eisenstücke[3]) durch Aneinanderpressen dauernd miteinander verbunden werden können, wobei nach Wedding Übergang von Adhäsion in Kohäsion stattfindet. Schweißbarkeit ist nur vorhanden, wenn unterhalb der Schmelztemperatur ein teigiger Zustand eintritt. Eisen mit mehr als 1,5% Kohlenstoff ist daher nicht mehr schweißbar. Nach einer Mitteilung im Journal of the Iron and Institute[4]) ist Eisen mit mehr als 0,4% Kupfer nicht mehr schweißbar. Das würde also darauf schließen lassen, daß bei diesem Kupfergehalt das Eisen schmilzt, ohne vorher teigig zu werden.

---

[1]) 8. [2]) 14. [3]) Bis zum „teigigen“ Zustande.
[4]) 12.

Nach Karsten[1]) vermindern bereits 0,286% Cu die Schweißbarkeit des Eisens.

Auch Wedding[2]) bestätigt, daß Kupfer die Schweißbarkeit vermindert; er fand, daß gleichzeitig vorhandener Schwefel diese Wirkung des Kupfers noch erhöht.

3. Schmelzbarkeit.

Kupfer macht also das Eisen flüssiger, man muß demnach vermuten, daß es, wie Kohlenstoff, den Schmelzpunkt herabsetzt. Diese Vermutung wird auch von Lipin[3]) bestätigt. Sie steht mit der Erfahrungstatsache in Einklang, daß alle Metallegierungen einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als jeder einzelne ihrer Bestandteile.

4. Rostbildung.

Eine sehr vorteilhafte Wirkung schreiben Stead und Wigham[4]) dem Kupfer zu: es verhindert die Rostbildung. Diese Eigenschaft wird an anderer Stelle[5]) für weichen Stahl und Schmiedeeisen bestätigt.

5. Härtbarkeit.

Wie beim Schwefel verschiedene Modifikationen (allotrope Zustände oder Formen) vorkommen und der Übergang aus dem einen in den anderen unter Erzeugung oder Verbrauch von Wärme stattfindet, so findet man auch ähnliche Erscheinungen beim Eisen. Osmond unterscheidet α und β Eisen. Heyn[6]) schlägt auf Grund der thermischen Analogien dieser Vorgänge mit den Übergängen der drei Aggregatzustände ineinander die Bezeichnungen fester Aggregatzustand I und II vor. Oberhalb einer bestimmten Temperatur be-

---

[1]) 1. [2]) 8. [3]) 8. [4]) 13. [5]) 12.

[6]) Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde 1903.

findet sich das Eisen im festen Aggregatzustand I (β Zustand). Durch Abschrecken (plötzliches Abkühlen) erhält man auch bei gewöhnlicher Temperatur den β Zustand. Dieses β Eisen ist gehärtetes Eisen. Die Temperatur, oberhalb welcher Eisen sich im β Zustand befindet, liegt bei 0% C bei über 900°, sie erreicht mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes sinkend ihr Minimum bei 0,95% C bei 700°. Elemente, welche diese Temperatur herabsetzen, begünstigen also die Härtung. Roberts-Austen[1]) stellte die Theorie auf, daß Elemente mit geringerem Atomvolumen als Eisen dessen Härtbarkeit erleichtern, und daß solche mit größerem Atomvolumen die gegenteilige Wirkung haben. Das Atomvolumen des Eisens beträgt (abgerundet) 7,127, das des Kupfers 7,114, das des Graphites 5,454. Hiernach würde Kupfer, wenn auch in geringerem Maße als Kohlenstoff, die Härtbarkeit des Eisens erhöhen, was auch Lipin[2]) bestätigt. Im übrigen ist diese Atomvolumtheorie durch die Versuche Arnolds und anderer hinfällig geworden.

6. Härte.

Kupfer macht das Eisen an sich härter. Nach Mushet[3]) ist ein Guß aus Stahl mit 5% Cu viel härter als ein solcher ohne Kupfer, und nicht mehr zum Schmieden geeignet. Stead fand, daß Stahl mit 1% C und 5 bezw. 10% Cu sich weder feilen, noch sägen, noch schneiden läßt.

7. Festigkeit.

Darüber, daß Kupfer die Festigkeit des Eisens erhöht, sind sich alle Autoren einig. Jüptner[4]) bestätigt diese Eigenschaft des Kupfers, ebenso Lede-

---

[1]) 5. [2]) 8. [3]) 1. [4]) 9.

bur[1]), letzterer jedoch mit der Einschränkung, daß sie nur bis zu einer gewissen Grenze gilt. Gleichzeitig wird das Eisen spröder. Nach Stead und Evans[2]) steigert ein geringer Kupfergehalt die Festigkeit und Elastizität des Stahles etwas, ohne ihn (wie Phosphor) brüchig zu machen. Steigender Kupfergehalt macht aber den Stahl in größerem Maßstabe spröder, als steigender Kohlenstoffgehalt.

Nach Lipin[3]) erhöhen 4,9% Cu die Bruchfestigkeit des grauen Roheisens um 16%. Die Zerreißfestigkeit des Flußeisens nimmt mit dem Kupfergehalt zu. Erst über 3% Cu verringern die Schmiedbarkeit. Kupferhaltiger Stahl ist gut walzbar.

Arnold[4]) führte eine große Reihe von Versuchen aus, um die Roberts-Austensche Theorie zu widerlegen. Er bestimmte u. a. die Elastizitätsgrenze, die Bruchbelastung, die Längenausdehnung und die Querschnittsverringerung der Legierungen von Eisen mit 1,51% Ni, mit 1,29% Mn, mit 1,819% Cu, mit 1,1% Cu, mit 1,41% Wo, mit 1,85% Al, mit 1,94% Si, mit 1,57% As, mit 1,36% P und mit 1,35% C (Werkzeugstahl).

Unter Elastizitätsgrenze ist die Grenzzugbelastung zu verstehen, bei welcher eine bleibende Formveränderung aufzutreten beginnt. Hierbei wird aus praktischen Gründen eine bestimmte, sehr kleine Veränderung ignoriert. Man rechnet den gefundenen Gewichtswert auf die Einheit des Querschnittes (1 qmm) um.

Die Bruchgrenze gibt die Belastung pro qmm an, welche gerade genügt, den Stab zu zerreißen. Zur Bestimmung der vor dem Zerreißen auftretenden Längenausdehnung bringt man an dem zu prüfenden Stabe zwei Marken mit 150 mm Abstand an. Anfangs ver-

---

[1]) 2. [2]) 10. [3]) 8. [4]) 5.

teilt sich die streckende Wirkung der Last gleichmäßig auf den ganzen Stab. Dann bildet sich aber eine Einschnürung. Die eingeschnürte Partie wird nun selbstverständlich am meisten gestreckt. Sobald der Stab zerrissen ist, preßt man die Bruchteile wieder aneinander, und bestimmt nun den Abstand der Marken. Die Längenzunahme dieses Abstandes in mm durch 1,5 dividiert ist der Wert der Längenausdehnung. Die Querschnittsverringerung endlich wird an der Bruchstelle festgestellt.

Ich gebe die Arnoldschen Resultate für Eisen mit 1,81% Cu und 0,10% C, für Werkzeugstahl mit 1,35% C, und für Flußeisen mit 0,08% C wieder:

	Kupfereisen	Werkzeugstahl	Flußeisen
Elastizitätsgrenze	48,4 kg	73,0 kg	22,6 kg
Bruchbelastung	54,6 kg	90,3 kg	34,2 kg
Längenausdehnung	30,5 %	5 %	47 %
Querschnittsverringerung	62,2 %	5,6 %	76,5 %.

Die Festigkeit des Flußeisens, d. h. der Widerstand gegen eine dauernde Veränderung seiner Gestalt, ist in allen Fällen geringer als die eines Eisens mit beinahe demselben Kohlenstoffgehalt und 1,81% Cu.

Auch brachen weder das Kupfereisen noch das kupferfreie Material beim Biegen um 180°. Die Proben waren vor dem Biegen gehärtet worden. Auch die Arnoldschen Resultate über die Druckfestigkeit der drei Materialien seien noch angeführt:

Längenverkürzung in % bei einer Belastung pro qmm:

Querschnitt von:	31,4 kg	62,8 kg	94,2 kg	125,6 kg	157 kg
bei Kupfereisen:	1,3	8,0	22,1	38,5	49,6
„ Werkzeugstahl:	1,3	3,0	8,4	20,0	33,0
„ Flußeisen:	6,2	26,1	44,7	55,3	61,5.

Auch diese Resultate sprechen deutlich für die

Tatsache der Erhöhung der Festigkeit des Eisens durch Kupfer.

8. Einfluß des Kupfers bei Gegenwart anderer Elemente.

Wie bereits erwähnt, wird der Einfluß, den Kupfer auf Eisen ausübt, wesentlich auch durch die Menge der anderen im Eisen enthaltenen Elemente bedingt. Nach Stead und Wigham[1]) ist Kupfer um so schädlicher, je mehr Kohlenstoff gleichzeitig vorhanden ist. Während von einer Seite[2]) behauptet wurde, daß Eisen bei Gegenwart von Schwefel viel mehr Kupfer vertrage, sagt Lipin[3]), kupferhaltige Eisenerze seien nur wegen ihres Schwefelgehaltes zu verwerfen. Nach Wasum[4]) dagegen erzeugen Kupfer und Schwefel auch gemeinsam in denselben Mengen (0,16% S, 0,862% Cu), in denen jedes Element für sich unschädlich ist, keinen Rotbruch. Tumer[5]) schließt sich Lipins Meinung an. Nach Wedding hebt Mangan den schädlichen Einfluß des Kupfers teilweise auf, da sich beide legieren, während Schwefel ihn, wahrscheinlich infolge der Bildung von Kupfersulfür, erhöht. Choubley[6]) fand, daß Phosphor den Einfluß des Kupfers auf kohlenstoffhaltiges Eisen nicht verändert.

9. Allgemeine Bemerkungen.

Seine Resultate zusammenfassend sagt Lipin, daß die alten Ansichten über den Nachteil eines Kupfergehaltes im Roheisen, Eisen und Stahl falsch sind, daß der Einfluß des Kupfers auf Roheisen gering ist im Vergleich zu dem anderer Elemente. Er empfiehlt einen Kupferzusatz zum Eisen im Gießereibetrieb. Für Stahl soll jedoch der Kupfergehalt 0,5% nicht überschreiten.

---

[1]) 13. [2]) 12. [3]) 8. [4]) 3. [5]) 13. [6]) 1.

Dieser letzten Beschränkung schließt sich Eggertz[1]) an. Ball[2]) und Ledebur erklären, daß Kupfer innerhalb bestimmter Grenzen weder dem Eisen noch dem Stahl schadet. Diese Grenze geben Stead und Evans[3]) für Stahl mit 0,5—1,3%, Genzmer[4]) für Flußeisen mit 0,25% an.

Resultate der Literaturstudien über den Einfluss des Kupfers auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens.

Kupfer ist innerhalb bestimmter Grenzen für Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl nicht als schädlicher Bestandteil zu betrachten. Es vermindert zwar die Schweißbarkeit, wirkt aber verbessernd, indem es die Rostbildung verhindert, Flüßigkeit, Schmelzbarkeit, Härte, Festigkeit und Härtbarkeit erhöht. Rotbruch erzeugt es innerhalb eines gewissen Prozentsatzes nicht. Die Grenzen, innerhalb welcher das Gesagte gilt, variieren je nach der sonstigen Zusammensetzung des betreffenden Materiales.

Das Kleingefüge kupferhaltigen Eisens.

1. Allgemeines.

Die Metallographie, die Lehre vom Kleingefüge der Metalle und Legierungen ist eine verhältnismäßig junge Wissenschaft. Vom englischen Forscher Sorby begründet, konnte sie sich lange neben den alten Eisenprobiermethoden Anerkennung nicht erringen. Den Arbeiten von Austen, Wedding, Martens, Heyn, Stead u. a. ist es schließlich gelungen, auch die Metallographie als gleichberechtigt neben den chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden anerkannt zu sehen. Sie zeigt uns, daß die reinen Metalle aus Kristalliten

[1]) 1. [2]) 4. [3]) 10. [4]) 10.

zusammengesetzt sind, und läßt uns die chemischen Bestandteile der Legierungen mikroskopisch erkennen. Sie erst hat uns die Eigentümlichkeit des Eisens, in verschiedenen Modifikationen aufzutreten, wissenschaftlich erklärt. Sie gibt uns Auskunft über das Verhalten und den Charakter der Legierungen überhaupt.

Im Eisen[1]) lassen sich nach entsprechender Vorbereitung und Ätzung folgende Gefügebestandteile erkennen: Ferrit, Cementit (Fe_3C), Perlit, Hartit (Martensit), Graphit, Schlacke und die Übergangsformen Hartperlit (Troostit), Hartilit (Austensit) und Temperit (Sorbit).[2])

Ferrit ist reines Eisen, Cementit, der härteste Gefügebestandteil, ist Eisencarbid (Fe_3C), Perlit das Eutecticum dieser beiden, eine gleichmäßig schuppige Schichtung, Hartit ist der Hauptbestandteil des gehärteten Eisens, eine Lösung von Cementit in Eisen.

Aus dem mikroskopischen Bilde eines Eisenschliffes lassen sich auf Grund des Vorhandenseins oder Fehlens, bezw. der Menge der einzelnen Bestandteile der Kohlenstoffgehalt und die Art der Herstellung, die Schnelligkeit der Abkühlung leicht erkennen. Aus der Gestalt der Ferritkrystallite sieht man, in welcher Richtung das Eisen bearbeitet ist.

2. Literaturangaben.

So reich die Literatur über den Einfluß des Kohlenstoffes auf das Kleingefüge des Eisens ist, so wenig

[1]) Das Eisen der Technik ist bekanntlich nie rein. Es stellt vielmehr stets eine Legierung von Eisen mit anderen Elementen dar, welche entweder im Eisen gelöst, oder an dasselbe chemisch gebunden, oder schließlich im Gefüge gleichmäßig verteilt sind.

[2]) Die Namen Hartit, Hartperlit, Hartilit und Temperit sind von Wedding an Stelle der früheren in ( ) angegebenen vorgeschlagen.

ist andererseits über den des Kupfers geschrieben worden. Die großen Lehrbücher der Eisenhüttenkunde von Wedding und Ledebur bringen in ihren neuesten Auflagen nur ganz kurze Notizen. Jüptner[1]) sagt, das Kupfer scheine als Metall im Eisen gelöst, bezw. ausgeschieden zu sein. Nach Wedding erscheinen in schwefelfreiem Eisen selbst bei weniger als 1% Cu kleine kupferfarbige Teile im Kleingefüge, welche bei geringem Schwefelgehalt verschwinden, um dann nach dem Polieren als dunkle Flecke von Cu_2S wieder zum Vorschein zu kommen. Nach Arnold[2]) hat kupferhaltiges Eisen ein feineres kristallinisches Gefüge als unlegiertes Eisen. Er fand alle Krystallite mehr oder weniger mit Kupfer durchsetzt, was er aus dem Umstande zu erkennen glaubte, daß die Ferritkrystallite nach dem Ätzen mit Salpetersäure (1—49 bis 1—199) gleichmäßig dunkel gefärbt erschienen. In der Nähe der Carbidknoten (Perlitpartien) beobachtete er dunkle, ovale Körner, welche aus fast reinem Kupfer bestanden. Nach Stead[3]) verzögert Kupfer im Eisen die Perlitbildung, ohne Einfluß auf die Ausscheidung von Graphit zu haben. Er untersuchte eine Anzahl Kupfer-Eisenlegierungen und fand bei Legierungen von mehr als 97,2% Cu nur einen Gefügebestandteil, bei solchen mit 2,73 — 10 % Fe ein Kristallgrenzliniennetz aus kreuzförmigen oder gezähnten Figuren; bei weiterer Eisenzunahme wurden die Kristallite größer und waren durch Hüllen von Kupfer mit 2,73% Eisen getrennt. Bei90% Eisen schließlich waren diese trennenden Hüllen nicht mehr vollständig und sehr dünn. In einer Legierung von 87% Fe, 10,34% Cu und 2,07% C fand er runde Kupferausscheidungen mit viel freiem Cementit, aber keinen Perlit.

[1]) 7. [2]) 5. [3]) 11.

3. Vorbereitung der Stücke.

Für die metallographische Untersuchung wurden aus den einzelnen Güssen Stücke von etwa 5 mm Dicke und 2 qcm Breitfläche ausgesägt. Das Sägen geschah mit der bereits erwähnten Kaltsäge. Die Stücke wurden auf der Rückseite numeriert und auf der Vorderseite zunächst mit der Feile, dann mit Schmirgelpapier möglichst eben und blank gemacht. Nun wurden sie an rotierenden Scheiben, welche mit Schmirgelpapier von zunehmender Feinheit beklebt sind, geschliffen. Ich verwandte für jeden Schliff nacheinander sieben Scheiben. Hierbei war größere Erwärmung zu vermeiden. Sobald die mit der Hand ganz sanft und mit gleichmäßigem Druck gegen die Scheibe gehaltenen Schliffe sich heiß anfühlten, wurde das Schleifen bis zur Wiederabkühlung unterbrochen. Auf jeder Scheibe wurde so lange geschliffen, bis nur noch die der Feinheit des Schmirgelpapiers entsprechend feinen Schleiflinien der jeweiligen Scheibe sichtbar waren. Beim Übergang zur nächsten Scheibe drehte ich das Stück, so daß die neue Schleifrichtung stets senkrecht zur alten stand. Bei den letzten drei Scheiben wurde die Schleiffläche des Stückes mit einem Tropfen Öl bestrichen. Nach Beendigung des Schleifens wurden die Schliffe mit Alkohol sorgfältig gereinigt, und mit Polierrot[1]) auf einer mit Wasser befeuchteten Tuchscheibe bis zum Hochglanz poliert.

Der so erhaltene polierte Schliff zeigt zwar schon andeutungsweise das Gefüge. Um dieses aber deutlicher zu machen, ist noch eine weitere Behandlung notwendig, und zwar entweder Ätzen, oder Reliefpolieren, oder Ätzpolieren. Als Ätzmittel dienen Salpeter-

[1]) Höchst fein gepulvertes, klümpchenfreies Eisenoxyd.

säure, alkoholische Salzsäure (0,25% H Cl), wässrige Kupferammoniumchloridlösung (1:12), oft auch der galvanische Strom, in dem man das Stück kurze Zeit als Elektrode in einem sehr verdünnten Elektrolyten einführt. Reliefpoliert wird mit Wasser und Polierrot durch $^1/_4$stündiges Reiben gegen eine Gummischeibe. Beim Ätzpolieren setzt man noch andere Stoffe zu. Wir verwandten Süßholzabkochung, deren Wirkung wohl nur eine mechanische sein dürfte. Beim Ätzen greift das Ätzmittel die weicheren Gefügebestandteile (Ferrit) leicht an. Die Grenzlinien der Ferritkristallite werden sichtbar, und es erscheinen die bekannten Ätzfiguren. Die härteren Gefügebestandteile (Cementit, Martensit) werden nicht verändert. Sie erscheinen nach dem Ätzen erhaben und spiegelblank. Das Ätzen darf nur kurze Zeit dauern, mit konzentrierter Salpetersäure 1—2 Stunden, mit den anderen Ätzmitteln 3—5 Minuten[1]). Dann müssen die Schliffe sofort mit Wasser bezw. Alkohol gewaschen und getrocknet werden. Nach dem Ätzen mit Kupferammoniumchlorid läßt sich das ausgeschiedene Kupfer leicht durch sanftes Abreiben mit nasser Watte entfernen.

4. Ausführung der metallographischen Untersuchung.

Die mikroskopische Untersuchung geschah zunächst mit einem Kugelmikroskop bei 90facher Vergrößerung. Da es sich um undurchsichtige Objekte handelt, muß hierbei auffallendes Licht zur Beleuch-

[1]) Mit Kupferammoniumchlorid wird oft auch bis zu 60 Minuten lang geätzt. Dieses Ätzmittel eignet sich im allgemeinen nur für Eisen mit weniger als 1% C., da bei höherem Kohlenstoffgehalt das Kupfer sich nicht immer gut wieder abreiben läßt.

tung benutzt werden. Hierzu diente uns eine zwischen Objekt und Lichtquelle aufgestellte große Sammellinse. Für die weitere Untersuchung stand mir ein großes Mikroskop zur Verfügung, bei welchem das Licht einer Bogenlampe durch einen Vertikalilluminator von vorn schräg auf das Objekt geworfen wird. Mit diesem Mikroskop ist eine Kamera zum Photographieren vereinbar.

Bei der mikroskopischen Betrachtung ist besonders auf die Licht- und Schattenverhältnisse Rücksicht zu nehmen, da aus ihnen die höhere oder tiefere Lage der Gefügebestandteile erkennbar ist.

Nach dem Polieren auf der Tuchscheibe wurden die Schliffe 1—11 zuerst mit dem Kugelmikroskop bei 90facher Vergrößerung betrachtet. 1—8 und 11 erschienen homogen ohne irgend welche Ausscheidung von Kupfer bezw. Eisen. 9 und 10 zeigten deutliche Eisenkristallite mit dazwischen liegenden kupferfarbigen Trennungsschichten.

Nunmehr wurden alle Schliffe ätzpoliert, und mit dem großen Mikroskop zuerst bei 125facher Vergrößerung durchsucht. Auch jetzt ließ sich bei 1—8 und 11 Absonderung von Kupfer bezw. Eisen nicht erkennen.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen ätzte ich alle Stücke je drei Minuten lang mit Kupferammoniumchlorid. Ebenso behandelte ich als Vergleichsmaterial einen Schliff aus kupferfreiem Flußeisen mit 0,12% C, 0,38% Mn, 0,05% P[1]). Bei 125facher Vergrößerung zeigten die kupferhaltigen Stücke dunkle Punkte in großer Menge in ein Netz sehr verschieden großer Ferritkristallite mit krummen, vielfach ein-

[1]) Von Herrn Direktor Schilling von der Guten Hoffnungshütte in Oberhausen mir freundlichst überlassen.

gebuchteten Grenzlinien eingestreut. Das kupferfreie Stück hatte etwa die gleiche Menge dunkler Punkte im Gefügebild, dagegen waren die Ferritkristallite viel kleiner, regelmäßig und von geraden Linien begrenzt.

Um die Natur der dunklen Punkte festzustellen, erhöhte ich die Vergrößerung nach und nach auf 1600. Bei der kupferfreien Probe lösten sie sich deutlich in Perlit auf. Dagegen ließen meine kupferhaltigen Schliffe auch bei so hoher Vergrößerung Perlitauflösung nicht wahrnehmen.

Ebensowenig gelang mir der Nachweis von Perlit, nachdem ich die Stücke 1 und 3 wieder auf der Tuchscheibe poliert, und dann ätzpoliert hatte. Offenbar waren Kupfer oder Schwefelkupfer die Ursache dieser Abweichung. Ich versuchte daher diese nach abermaligem Polieren oberflächlich in Lösung zu bringen, um zu erkennen, ob der Perlit nur verdeckt, oder ob er überhaupt nicht vorhanden war. Als Lösungsmittel erschien mir Salpetersäure am geeignetsten. Ich ätzte daher Stück 1 fünf Minuten lang mit einer Mischung von ein Teil konzentrierter Salpetersäure und 49 Teilen Wasser. Um die durch Oxydation des Eisens entstandene Trübung der Schliffläche zu beseitigen, setzte ich den Schliff 10 Minuten lang naszierendem Wasserstoff aus, und zwar als Kathode in 2%iger Schwefelsäure. Als Anode diente mir ein Platinblech, und als Stromquelle ein Meidingerelement.

Nach Waschen und Trocknen suchte ich wieder nach Perlit, welcher indes auch jetzt selbst bei 1600-facher Vergrößerung nicht zu entdecken war. Dagegen fand ich eigentümliche, große gleichschenklige Dreiecke, welche trotz der matten Erscheinung der dem Licht zugewandten Flächen wegen der Licht- und Schattenverhältnisse die Vermutung nahe legten, daß

es sich um aus dem Gefügebild hervortretende Tetraëder von Cementit handelte, welche entweder durch die verdünnte Salpetersäure anoxydiert, oder aber durch die Schwefelsäure des Elektrolyten angegriffen waren. Die letztere Erklärung erscheint mir die wahrscheinlichere. Da konzentrierte Salpetersäure den Cementit in der Kälte nicht angreift, versuchte ich diese als Ätzmittel für die Stücke 1—8[1]). Ich ätzte $1^1/_2$ Sekunde lang und wusch dann sofort in stark laufendem Wasser unter Leitung. Bei den Stücken 1, 2a und 2b erschienen dieselben Tetraëder, und zwar waren jetzt die belichteten Flächen hell und spiegelglänzend. Die Stücke 3—8 zeigten an ihrer Stelle pyramidenähnliche Erhöhungen, deren belichtete Seiten ebenfalls hell und glänzend waren. Schwefelkupfer und Kupfer verhindern also die Perlitbildung. An seiner Stelle treten große Cementitkristalle auf, welche, wenn freies Kupfer nicht vorhanden ist, relativ größer sind und als Tetraëder (Würfelecken?) erscheinen, anderenfalls relativ kleiner sind und im Gefüge als Pyramiden auftreten.

Daß diese Krystalle kein Kupfer enthalten, bewies ich durch 5 Minuten dauerndes Ätzen mit einem Gemisch aus 2 ccm konzentrierter Salzsäure und 98 ccm absolutem Alkohol, in welches ich Schwefelwasserstoff geleitet hatte. Auf den Kristallen erschienen nach dieser Behandlung weder eine Dunkelfärbung, noch zeigten sich die typischen ovalen, blauen Flecke von Cu_2S im Gefüge.

Es handelte sich des weiteren darum, festzustellen, wo sich das übrige metallische Kupfer im Gefüge befände. Ich polierte zu diesem Zwecke die Stücke 3—8

---

[1]) 1 wurde erst wieder auf der Tuchscheibe abpoliert.

abermals auf der Tuchscheibe und ätzte sie 5 Minuten lang mit der bereits erwähnten Alkohol-Salzsäure-Schwefelwasserstoffmischung. Es zeigten sich bei 1000facher Vergrößerung zahlreiche ovale bis rundliche, blaue Flecke, teils an den Grenzlinien, besonders an den Schnittpunkten derselben. Ich muß annehmen, daß diese blauen Flecke Kupfersulfür darstellen, wiewohl die Bildung von Cu_2S unter den gegebenen Bedingungen nicht wahrscheinlich erscheint. Zur Kontrolle schliff und polierte ich ein Stück elektrolytisch niedergeschlagenen Kupfers und ätzte es in derselben Weise. Das Mikroskop zeigte ein mit einer blauen Schicht mehr oder weniger bedecktes Gesichtsfeld mit einzelnen kupferfarbigen und vielen deutlich blauen Flecken. Das metallische Kupfer ist also in der Hauptsache zwischen den Ferritkristalliten abgelagert.

Die Stücke 9 und 10 zeigten auch nach dem Ätzen mit alkoholischer Salzsäure (1:100) die bereits erwähnten kupferfarbigen Gänge zwischen den Ferritkristalliten und entsprechende Mengen dunkler Punkte.

Das Stück 11 ließ nach dem Ätzen mit Kupferammoniumchlorid bei 125facher Vergrößerung einzelne dunkle Punkte und bei 1000facher Vergrößerung zerstreute blaue Flecke von Cu_2S erkennen.

Resultate

des Studiums des Kleingefüges und ihre Beziehungen zu den in der Praxis gefundenen physikalischen Eigenschaften des kupferhaltigen Eisens.

1. Eisen mit 0,1375% C und 0,088% S zeigt auch bei einem Gehalt von 7,772% Cu noch keine Kupferausscheidungen.

2. Das Kleingefüge des kupfer- und schwefelkupferhaltigen Eisens ist sehr unregelmäßig in bezug auf Größe und Grenzlinien der Ferritkristallite. Diese

sind aber ausnahmslos viel größer, als bei kupferfreiem Eisen von demselben Kohlenstoffgehalte.[1]) Sie haben krumme, vielfach gebuchtete Grenzlinien, so daß die einzelnen Kristallite ineinander greifen. Diese Erscheinung erklärt die kupferfreiem gegenüber größere Festigkeit kupferhaltigen Eisens.

3. Schwefelkupfer und Kupfer verhindern die Perlitbildung. An Stelle des Perlites treten von beiden eingehüllte große Cementitkristalle auf. Diese bedingen die größere Härte des kupfer- und schwefelkupferhaltigen Eisens.

4. Das Kupfer und das Schwefelkupfer lagert sich zum größten Teil zwischen den Ferritkristalliten ab, und zwar besonders an den Punkten, wo die Grenzlinien zusammenlaufen, und bilden also eine Hülle um die Ferritkristallite. So verhindern sie die Rostbildung.

5. In Legierungen von Eisen mit 22,16 und 61,72% Kupfergehalt ist der größte Teil des Kupfers, wahrscheinlich mit wenig Eisen in Lösung zwischen den kupferhaltigen Ferritkristalliten als ein diese umgebendes Zellengefüge abgelagert.

6. In Kupfer mit 7% Eisen läßt sich auch bei einem Gehalt von 0,024% Schwefel (entsprechend 0,12% Cu_2S) noch Kupfersulfür mikroskopisch nachweisen.

Zementieren der Kupfer-Eisenlegierungen.

Unter Zementation versteht man die Kohlung des Eisens ohne dieses zu schmelzen. Man packt das Eisen

[1]) Die Ferritkristallite kupferfreien Eisens sind um so kleiner, je grösser der Kohlenstoffgehalt ist. Der geringe Unterschied im C-Gehalt meiner Schmelzen und des Vergleichsmaterials kann also außer Berücksichtigung gesetzt werden.

in Kohle und erhitzt es lange Zeit unter möglichstem Abschluß der Luft auf eine Temperatur, bei welcher Eisen nicht schmilzt. Bei kürzerem Erhitzen dringt der Kohlenstoff nur in die oberflächlichen Schichten. Man erzielt eine sogenannte Oberflächenhärtung. Bei längerem Erhitzen dagegen durchdringt der Kohlenstoff gleichmäßig das ganze Eisen und das Resultat ist Zementstahl. Lange war diese Erscheinung ein wissenschaftliches Rätsel. Man schrieb dem Stickstoff der Luft eine Überträgerrolle zu, und suchte nach anderen Erklärungen. Jetzt weiß man, daß weder der Stickstoff, noch irgend ein drittes Element beim Zementieren eine Rolle spielt. Es handelt sich vielmehr um molekulare Wanderungen, die ganz analog verlaufen, wie die bekannten Diffusionsvorgänge zwischen mischbaren Flüssigkeiten.

Um nun einerseits beurteilen zu können, ob etwa Kupfer die Kohlenstoffaufnahme beim Zementieren irgendwie beeinflußt, und um andererseits zu untersuchen, wie sich das Kupfer bei Zunahme des Kohlenstoffgehaltes meiner Legierungen verhält, verfuhr ich folgendermaßen. Ich brachte in kleine Gießscherben Holzkohle, legte auf diese Stücke meiner Legierungen, deckte mit viel Holzkohle die Stücke, und mit zweiten Scherben die erstere zu und erhitzte nun an zwei aufeinander folgenden Tagen in einem Ofen jedesmal 8 Stunden lang auf ca. 800°.

Auf diese Weise wurden die Stücke 2b und 3—9 behandelt. Ich ließ die Stücke im Ofen über Nacht erkalten.

Kleingefüge der zementierten Stücke.

Da mir nur noch kleine Stücke der betreffenden Legierungen zur Verfügung standen, nahm ich zuerst

die Untersuchung des Kleingefüges, dann mit denselben Stücken die Bestimmung des Kohlenstoffes vor.

Nach dem Schleifen und Polieren wurden zuerst alle Stücke ätzpoliert. 2b—8 zeigten bei 125facher Vergrößerung an den Rändern deutliche, massige blaue Anhäufung von Kupfersulfür. Dieses war also unter dem Einflusse des Kohlenstoffes zum Teil nach der Oberfläche gewandert. 2b—6 ließen Kupferausscheidungen nicht erkennen, 7 nur wenige kleine Punkte, 8 deutliche Kupferflecke. Die mehrfach beschriebenen ovalen Kupfersulfürflecke waren auf den ganzen Flächen verteilt und, besonders bei 2b, um große dunkle Flecke herum gruppiert. Stück 9 erschien unverändert.

Einen interessanten Einblick in die molekulare Wanderung des Kohlenstoffes gewährte aber das Stück 9 nach 3 Minuten langem Ätzen mit Kupferammoniumchlorid. In der Mitte des Schliffes waren die oben geschilderten Kupferscheidewände noch vorhanden, während nach den Rändern zu an ihrer Stelle weiße, spiegelnde Cementitpartien erschienen.

Die Stücke 2b—8 wurden ebenfalls mit Kupferammoniumchlorid, und zwar jedes 5 Minuten lang, geätzt. Bei 125facher Vergrößerung erschienen bei allen die Ferritkristallite gegen früher kleiner, und zwar, mit zunehmendem Kupfergehalt, kleiner werdend.

Die Stücke 5—8 zeigten Härterisse.

Bei 2b, 3 und 4 fand ich bei 125facher Vergrößerung am Rand größere Mengen von Hartit (Martensit), bei 5 war Hartit nur noch undeutlich, bei 6—8 nicht mehr zu erkennen.

2b—8 zeigten Cementitabscheidungen. Diese waren bei 2b sehr groß und nahmen mit zunehmendem Kupfergehalt an Größe ab. Bei 1000facher Vergröße-

rung ließ sich nur bei Stück 3 undeutliche Perlitbildung nachweisen.

Nach erneutem Polieren ätzte ich mit konzentrierter Salpetersäure. Die früher bei den noch nicht zementierten Stücken beobachteten Tetraëder bezw. Pyramiden waren auch bei 1000facher Vergrößerung nicht mehr wahrnehmbar.

Resultate der Untersuchung des Kleingefüges der zementierten Proben.

1. In Eisen mit dem Kohlenstoffgehalt des Stahles[1]) und über 3% Cu scheiden sich Kupferteilchen ab, bis zu 3% Cu ist Kupferabscheidung auch bei 125facher Vergrößerung nicht wahrnehmbar.

2. Beim Zementieren von schwefelkupferhaltigem Eisen wird Schwefelkupfer (Cu_2S) abgeschieden. Die Kupfersulfürmoleküle wandern nach der Außenfläche, während die Kohlenstoffmoleküle eindringen.

3. Beim Zementieren von kupfer- und schwefelkupferhaltigem Eisen bildet sich kaum Perlit, dagegen entstehen große Cementitkörper. Diese sind am größten bei geringem Kupfergehalt. Ihre Größe nimmt mit zunehmendem Kupfergehalt ab. Diese Erscheinung deckt sich mit der Erfahrung, daß Kupfer den Stahl härter macht. Der Kupfergehalt muß aber geringer als 0,76% sein.

4. Nach dem Zementieren kupferhaltigen Eisens bildet sich auch beim langsamen Abkühlen Hartit, aber nur bei einem Kupfergehalt von nicht über 0,852%.

---

[1]) Wiewohl die späteren Analysen nur einen ganz geringen Zuwachs des Kohlenstoffgehaltes ergaben, gelten die metallographischen Befunde doch für solches. In der verhältnismäßig kurzen Zeit der Zementation konnten nur Spuren von Kohlenstoff bis in das Innere der Stücke eindringen.

Es bestätigt also die metallographische Untersuchung die Erfahrung, daß ein bestimmter Prozentgehalt von Kupfer den Stahl leichter härtbar macht.

Bestimmungen des Kohlenstoffgehaltes der zementierten Stücke.

Wiewohl die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der zementierten Stücke nicht zu Resultaten führen konnte, welche mit den Gefügebildern in Beziehung hätten gebracht werden können, da ja die Kohlung nur eine oberflächliche war, wurde sie doch ausgeführt. Es sollte versucht werden, festzustellen, ob und wie der Kupfergehalt die Aufnahmegeschwindigkeit für Kohlenstoff beeinflußt.

Ich verfuhr in der bereits früher bestimmten Weise und verwandte von jedem Stück 2,5 Gramm. Folgende Tabelle gibt meine Resultate.

Proben:	gef. CO_2	entspr. C	= % C	Vor d. Zementieren vorhand. % C	Zunahme % C
2b.	0,0133	0,003627	0,14508	—	—
3.	0,0152	0,004145	0,16580	0,1244	0,0414
4.	0,0166	0,004527	0,18108	0,1254	0,05568
5.	0,0158	0,004310	0,17240	0,1162	0,05620
6.	0,0184	0,005019	0,20076	0,1080	0,09276
7.	0,0218	0,005945	0,23780	0,11454	0,12326
8.	0,0206	0,005620	0,22481	0,1062	0,11861
9.	0,0107	0,002920	0,11680	0,0982	0,01860.

Resultat:

Die Aufnahme des Kohlenstoffes verlief bis zu Stück 7 (also bis zu 3,075% Cu) um so schneller, je größer der Kupfergehalt war.

Versuch für kohlenstoffreies Eisen das Maximum der Aufnahmefähigkeit für Kupfer und der Löslichkeit in Kupfer zu finden.

Ich stellte mir zunächst eine neue Schmelze 9 her. Der Metallregulus wurde zersägt, und in einem Tiegel aus reiner Magnesia[1]) in eine reichliche Menge Holzkohlenpulver eingelegt. Ich versuchte zunächst im Heräusofen das Metall zum Schmelzen zu bringen. Wiewohl ich an zwei aufeinander folgenden Tagen bis auf 1200° erhitzte, und diese Temperatur jedesmal eine Stunde lang einwirken ließ, gelang das Schmelzen nicht. Ich erhielt vielmehr eine zusammengeschweißte Masse aus den vorher vorhanden gewesenen Stücken. Das Volumen hatte ersichtlich zugenommen. Ich erhitzte nun mehrere Stunden lang im Gebläse. Das Ergebnis war, daß die Stücke sich mit einem kupferfarbigen Mantel umgeben hatten, das Kupfer war also teilweise ausgesaigert. Auf meine Bitte wurde mein Tiegel in einem Ofen der Königlichen Porzellanmanufaktur mit anderen Gegenständen erhitzt. Nach Angabe des Betriebschemikers Dr. Köbbinghoff ist dieses im stärksten Porzellanfeuer geschehen, wobei die Temperatur bis auf ca. 1350° gestiegen, ca. 1 Stunde lang so hoch geblieben war, und das Abkühlen 25 bis 27 Stunden gedauert hatte. Nunmehr hatte ich im Tiegel einen kleinen kupferfarbigen Regulus und darüber eine schwammige schwarze Metallmasse.

Die Analyse des kupferfarbigen Regulus erstreckte

---

[1]) Um die Aufnahme von Si in meine Legierung zu vermeiden, mußte ich einen Si-freien Tiegel benutzen. Solche Tiegel werden in der königlichen Porzellanmanufaktur nach einem Verfahren des Betriebschemikers, Herrn Dr. Köbbinghoff, sehr haltbar und widerstandsfähig hergestellt.

sich auf Schwefel, Kohlenstoff und Eisen. Erstere beiden bestimmte ich in der oben angegebenen Weise, letzteres als Fe_2O_3. Ich verwandte für die Bestimmung von S und Fe 1,787 Gramm, welche ich nach dem Lösen in konzentrierter Salpetersäure in Chloride überführte. Die Chloridlösung wurde nach Rothe mit Äther ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung verdampfte ich den Äther, löste den Rückstand in Wasser, führte das Eisenchlorid durch Zusatz von Natriumacetat und Kochen in basisches Acetat über, sammelte den Niederschlag und wusch ihn mit kochendem Wasser, trocknete, glühte, und wog schließlich als Fe_2O_3. In der mit Äther ausgeschüttelten Lösung bestimmte ich nach dem Verdampfen des größten Teiles der freien Salzsäure die Schwefelsäure als $BaSO_4$.

Weitere zwei Gramm des Regulus löste ich zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Kupferammoniumchlorid und verfuhr wie früher beschrieben. Folgend gebe ich die Resultate der Analysen:

in 1,787 Gramm	0,0382 Fe_2O_3	= 0,02674 Fe	= 1,499 %
„ 1,787 „	0,0015 $BaSO_4$	= 0,000205 S	= 0,0115 %
„ 2 „	0,0188 CO_2	= 0,005127 C	= 0,25615 %.

Die schwammige Eisenmasse erwies sich als außerordentlich schwer löslich. Zur Bestimmung von Kupfer und Schwefel versuchte ich die fein gepulverte Substanz konzentrierter Salpetersäure zu lösen. Erst nach neuntägigem abwechselnden Einwirken von Salpetersäure und Königswasser gelang es mir, die Lösung zu erzielen. Ich bestimmte das Kupfer, wie oben beschrieben, elektrolytisch. Schwefelsäure war in der Lösung nicht vorhanden.

Noch schwieriger gestaltete sich die Aufgabe, das gepulverte Material zur Kohlenstoffbestimmung in Kupferammoniumchloridlösung zu lösen. Unter regel-

mäßigem Ersatz des verdampfenden Wassers kochte ich acht Tage lang. Auch dann war noch ein Teil des Metalles ungelöst, wie sich leicht mit Hilfe eines Magneten nachweisen ließ. Ich sammelte diesen Rest zusammen mit dem ungelöst gebliebenen Kohlenstoff auf Asbest, wusch aus, trocknete und verbrannte wie oben beschrieben, aber unter Bedecken des zu verbrennenden Rückstandes mit viel Kupferoxyd.

Resultate der Analysen:

In 9,060 Gramm 0,4308 Cu = 4,755%
„ 2,5 „ 0,1186 Cu = 4,744%
„ 2,5 „ 0,0178 CO_2 = 0,004955 C = 0,1942%.

Es ist zu berücksichtigen, daß in dem betr. Ofen ein starker Luftstrom vorhanden war, da sonst eine entsprechend hohe Temperatur nicht zu erzielen wäre. Während zunächst das Kupfer ausschmolz, wurde gleichzeitig der größte Teil des Schwefels und des vorher reichlich aufgenommenen Kohlenstoffes oxydiert. Infolgedessen kam das Eisen überhaupt nicht wirklich zum Schmelzen, es hatte sich vielmehr eine sogenannte „Hochofensau“ gebildet.

Resultate.

1. Kohlenstoffreiches Eisen (Roheisen) löst nicht mehr als 4,75% Kupfer.

2. Kupfer löst nicht mehr als 1,5% kohlenstoffreiches Eisen.

Mikroskopische Untersuchung der beiden erhaltenen Körper.

Die schwammige Masse erwies sich als zu spröde, um einen Schliff daraus herzustellen. Der Regulus zeigte nach dem Reliefpolieren eine kupferfarbige

Grundmasse mit ovalen blauen Flecken und regelmäßig geschichteten Partien aus blauen und kupferfarbigen Lagen. Wie sich aus dem geringen Schwefelgehalt vermuten läßt, sind die blauen Flecke Kupferoxydul, während die geschichteten Flecke das Eutektrium Kupfer—Kupferoxydul darstellen.

Die Haltepunkte kupferhaltigen Eisens.

1. Allgemeines.

Im Jahre 1888 veröffentlichte Osmond[1]) die Resultate seiner Untersuchungen über das thermische Verhalten des Eisens bei seiner Abkühlung. Er hatte beim langsamen Abkühlen von Eisen, welches vorher auf 1000° erhitzt worden war, „kritische" Punkte beobachtet, bei welchen die Abkühlung sich entweder verlangsamte, oder auch stille stand, bezw. sogar eine geringe Temperaturzunahme im Eisen eintrat. Die gegenteilige Erscheinung trat beim gleichmäßigen Erhitzen auf. Osmond fand drei solche Haltepunkte, und zwar bei 850°, 750° und 650°. Bei 750° stellten sich beim Abkühlen des Eisens seine bekannten magnetischen Eigenschaften ein, während sie umgekehrt beim Erhitzen bei derselben Temperatur wieder verschwanden. Osmond unterschied drei allotrope Zustände des Eisens: α Eisen unter 750°, β Eisen zwischen 750° und 850°, und γ Eisen über 850°, und erklärte die Erscheinung der Haltepunkt bei 750° und 850° durch das Eintreten der allotropen Zustände β und γ, und bei 650° durch die Bildung von Carbid (= Cementit: Fe_3C).

Den Vorgang beim Härten des Stahles, welches bekanntlich durch schnelles Abkühlen von auf über

[1]) Transformations du fer et du carbon dans les fers, les aciers et les fontes blanches.

900° erhitzten Stahl gschieht, führt Osmond darauf zurück, daß beim Abschrecken der β Zustand erhalten bleibt.

Ledebur sagt,[1]) daß die Arnoldsche Annahme, der Haltepunkt bei 650° sei eine Folge der Bildung von Fe_3C, kaum noch einer Anfechtung begegnen könne.

In England war die Osmondsche Veröffentlichung der Anstoß zu vielfachen Arbeiten und Erörterungen über die Haltepunktserscheinungen. In Deutschland verhielt man sich zunächst mindestens abwartend, wenn nicht ablehnend, bis man schließlich auch von seiten unserer Metallurgen die Bedeutung der Haltepunktsbestimmungen für die Materialprüfung anerkennen mußte.

Über den heutigen Stand der Angelegenheit berichtet Heyn in seiner 1903 erschienenen Broschüre „Die Metallographie im Dienste der Eisenhüttenkunde". Er weist hin auf die Analogien der Vorgänge beim Abkühlen erstarrten Eisens und beim Erstarren einer Salzlösung. Wie beim Abkühlen einer Salzlösung sich je nach ihrer Konzentration zunächst Kristalle des Lösungsmittels oder des Salzes abscheiden, und dann bei einer bestimmten Temperatur die noch vorhandene Mutterlauge sich in ein festes porphyrartiges Gemisch von sehr kleinen Kristallen des Salzes und des Lösungsmittels verwandelt, so scheiden sich beim langsamen weiteren Abkühlen von festem Eisen von mehr als 900° bis auf 700° zunächst entweder Kristallite von Ferrit (Lösungsmittel) oder Partien von Cementit (gelöster Stoff) ab, während bei 700° dann der Rest des Hartits (Martensits) in Perlit (Gemenge kleiner Plättchen von Ferrit und Cementit) zerfällt. Eisen

---

[1]) 5.

mit weniger als 0,95% C scheidet zuerst Ferrit, Eisen mit mehr als 0,95% zuerst Cementit ab. Eisen mit 0,95% C verändert sich bis 700° überhaupt nicht und zerfällt bei 700° direkt in Perlit. 700° ist eine eutektische Temperatur und Perlit ist das Eutektikum für kohlenstoffhaltiges Eisen.

Heyn fand für Eisen von 0,08% C folgende Haltepunkte, 910°, 780°, 700°.

Er bezeichnete diese Punkte AR3, AR2, AR1. AR3 sinkt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt bis zu 700° (bei 0,95% C), und steigt dann schnell wieder. AR2 liegt konstant bei 780°, läßt sich aber nur bis zu etwa 0,35% Kohlenstoff beobachten. AR1 liegt bei 0,95% Kohlenstoff bei 700°, sinkt nur sehr wenig mit der Abnahme des Kohlenstoffes, und steigt ebensowenig mit der Zunahme. Das Maximum der Abweichung von 700° beträgt nach oben und unten nur wenige Grade.

Nach Heyn geht die feste Mutterlauge, welche vorher Ferrit bezw. Cementit in Lösung gehalten hatte, nach Beendigung der Abscheidung des einen bezw. des anderen dieser beiden Stoffe aus dem festen Aggregatzustand I in den festen Aggregatzustand II über. Die Abscheidung geschieht stets in solcher Menge, daß schließlich bei AR3 eine feste Mutterlauge mit 0,95% C übrig bleibt.

Über die Lage der Haltepunkte kupferhaltigen Eisens sagt Arnold[1]), daß sie niedriger liegen, als bei kupferfreiem Eisen, daß aber die Bestimmung bei jeder neuen Abkühlung andere Resultate ergäbe.

---

[1]) 5.

2. Methode der Bestimmung der Haltepunkte.

Ich verfuhr nach dem von Heyn modifizierten Verfahren von Roberts Austen[1]).

Die noch in genügender Menge vorhandenen Stücke, sowie eine neue Legierung, welche ich mir aus 6 Gramm Kupferoxyd und 100 Gramm Thermit geschmolzen hatte, und welche 9,190% Cu enthielt, wurden zunächst in entsprechende Form gebracht. Ich stellte mir zu diesem Zwecke je zwei etwa 5 mm dicke, 2 cm lange und 1 cm breite Stücke her. An der breiten Seite des einen Stückes bohrte ich in einiger Entfernung von den beiden kurzen Kanten zwei 1 mm tiefe Löcher, von denen dann je zwei Wege nach der Kante gefeilt wurden, wie in beigehender Skizze veranschaulicht ist:

Als Wärmequelle diente mir ein Strom von 110 Volt Klemmenspannung in Verbindung mit einem Heräusofen und einem Regulierwiderstand. Ich erzielte die erforderliche Temperatur von 1000° durch einen Strom von 19—20 Ampères. Nachdem die Temperatur auf 1000° gestiegen, schaltete ich den Strom aus und ließ erkalten. Zur Messung der Temperatur des Eisens diente ein Le Chatelier-Element aus Platin und Platiniridium (90% Pt, 10% Ir), dessen Lötstelle in die eine Vertiefung des Eisenstückes gebracht wurde, während die Drähte durch die gefeilten Furchen geleitet wurde. Die Enden des Platin- bezw. Platiniri-

[1]) Vergl. Seite 371 ff. der Heynschen Arbeit im 19. Heft der Veröffentlichungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1904.

diumdrahtes wurden mit den Klemmenschrauben eines empfindlichen Galvanometers verbunden, dessen Skala gleichzeitig mit der Spannung in Millivolt die Temperaturen von 0^0—1600^0 in Abschnitten von je 10^0 angibt. Die Spannung des durch Erhitzen der Lötstelle entstandenen Thermostromes nimmt bekanntlich zu mit dem Temperaturgefälle zwischen der Lötstelle und den Drahtenden. Die von Heyn empfohlene Abkühlung der kalten Enden durch Eiswasser unterließ ich. Ich habe jedoch nach Beendigung meiner Versuche das Le Chatelier-Element unter gleichen Versuchsbedingungen geaicht.

Es würde sich nun schon mit Hilfe des Le Chatelier-Elementes und des Galvanometers der Verlauf der Abkühlung beobachten lassen. Zur exakten Bestimmung der Haltepunkte muß aber noch ein weiteres Hilfsmittel hinzugezogen werden. Als solches diente mir eine Batterie von zwei gegeneinander geschalteten Thermoelementen und ein zweites, höchst empfindliches Galvanometer.

Die Batterie besteht aus einem Platinrhodiumdraht, an dessen Enden je ein Platindraht angelötet ist. Werden beide Lötstellen gleich stark erhitzt, so entstehen gleiche Temperaturen an den kalten Enden,[1]) vorausgesetzt, zwei gleich starke entgegengesetzte Ströme, deren Wirkung auf das Galvanometer gleich Null ist, da ihre algebraische Summe gleich Null ist.

Das zweite Galvanometer hat eine Skala mit 0 in der Mitte. Nach rechts und links geht eine Einteilung in 1/50 Millivolt bis zu 1,2 Millivolt auf jeder Seite.

---

[1]) Die kalten Enden der Platinrhodiumdrähte laufen außerhalb des Ofens zusammen, d. h. es ist nur ein entsprechend langer Draht für beide Elemente gemeinsam verwandt worden.

Von den beiden Lötstellen des Doppelelementes wurde nun die eine in die zweite Vertiefung des Eisenstücks eingelegt, und dann das zweite Eisenstück auf das erste gedeckt. Beide Stücke wurden mit Platindraht fest umwickelt. Natürlich war jede Berührung des Umwickelungsdrahtes mit den Elementdrähten zu vermeiden. Die zweite Lötstelle befestigte ich in derselben Weise zwischen zwei sogenannten Kompensationskörpern aus unglasiertem Porzellan. Dieses gibt, wie durch Versuche festgestellt worden ist, keine Haltepunkte.

Nunmehr wurden die Drähte der Elemente durch Kanäle von Marquardscher Masse isoliert, und der Porzellankörper neben dem Eisenkörper in ein 60 cm langes Rohr aus Marquardscher Masse gelegt. Dieses Rohr lagerte im horizontal gestellten Heräusofen. Die Platindrähte des Doppelelementes wurden mit dem zweiten Galvanometer verbunden, und sowohl die freien Öffnungen zwischen der Innenseite des Heräusofens und dem beiderseits etwa 10 cm weit daraus hervorragenden Rohr, als auch die Öffnungen dieses Rohrs mit Asbest gut verstopft. Wir schalteten den Strom ein, ließen die Temperatur bis 1000° steigen, schalteten den Strom aus und fingen dann bei 960° an zu beobachten. Es waren zwei Beobachter nötig. Ich las die Temperaturen am 1. Galvanometer von 10 zu 10 Grad ab, und Herr Privatdozent Dr. Winter hatte die Liebenswürdigkeit, das 2. Galvanometer zu kontrollieren und die Befunde zu notieren. Wir beobachteten in allen Fällen bis zu 400°.

Da Eisen und Porzellan verschiedene Wärmeleitfähigkeit und verschiedene spezifische Wärme haben, da weiter die Aufnahme- und Abgabegeschwindigkeit für Wärme von der größeren oder geringeren Glätte

der Oberfläche abhängen, und da endlich auch schon durch die Berührung des Eisens mit den Drähten des Doppelelementes thermoelektrische Ströme erzeugt werden, schlägt das zweite Galvanometer von Beginn des Versuches ab aus, und zwar bei der Erwärmung und Abkühlung nach entgegengesetzten Seiten. Dieser Ausschlag nimmt gleichmäßig zu, beziehentlich ab. Sobald nun im Eisenstück ein Haltepunkt erreicht ist, ändert die Nadel des Galvanometers ihre Bewegung, indem diese entweder unterbrochen wird, oder aber schneller verläuft.

Wir beobachteten nur die Abkühlung, weil wir bei dieser regelmäßigere Temperaturänderung erzielen konnten, als bei der Erhitzung. Jeder Versuch wurde zweimal ausgeführt. Bei der zweiten Ausführung traten gelegentlich etwas veränderte Werte auf, da ja das Eisen bei dem Verfahren anläuft, d. h. oberflächlich oxydiert wird, sich also chemisch verändert. Da diese Abweichungen durch den Versuch hindurch annähernd konstant blieben, waren die Versuche als gelungen zu betrachten. Ich gebe in den beiliegenden Schaubildern die Kurven der Resultate je zweier Bestimmungen der Schmelzen 2b, 4, 8, 9 und der neuen Schmelze mit 9,19 % Cu.

Eichung des Le Chatellier-Elementes.

Nach Hayn[1]) läßt sich die äußerst präzise und konstante eutektische Temperatur des Systems Kupfer — Kupferoxydul zur Fehlerbestimmung des Pyrometers vorteilhaft verwenden. Für reines, sauerstofffreies Kupfer fand Heyn den Erstarrungspunkt 1102°.[2]) Bei der weiteren Abkühlung bis auf 1084°[2]) findet ener-

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie, 39. Band, S. 1 ff.

[2]) Die Temperaturangaben beziehen sich auf das von Heyn verwandte Le Chatelier-Element.

gische Sauerstoffaufnahme statt. Während die Hauptmasse des Kupfers fest bleibt, bildet sich aus dem entstehenden Kupferoxydul und Kupfer ein flüssiges „eutektisches" Gemenge. Durch andauerndes Erhitzen ist es möglich, das gesamte Kupfer in das flüssige eutektische Gemenge überzuführen. Dieses Eutektikum erstarrt bei der stets konstanten Temperatur von 1084^0[1]) unter Freiwerden seiner Schmelzwärme. Diese Erscheinung läßt sich am mit dem Pyrometer verbundenen Galvanometer gut beobachten. Während beim Abkühlen von 1100^0 ab die Temperatur schnell und ziemlich gleichmäßig sinkt, bleibt sie beim Beginn des Erstarrens konstant, bis das gesamte Eutektikum erstarrt ist. Da das flüssige Eutektikum von Cu—Cu_2O die Neigung zur Unterkühlung hat, sinkt die Temperatur oft noch etwas unter den eutektischen Punkt, worauf sie bis zu diesen steigt und dort verharrt, bis die ganze Masse erstarrt ist. Heyn teilt ferner mit, daß nach mündlicher Mitteilung Holborns die von ihm bei 1084^0 gefundene eutektische Temperatur identisch ist mit dem Holbornschen Schmelzpunkt für Kupfer in oxydierender Atmosphäre. Dieser liegt bei 1065^0. Die Heynschen Temperaturwerte von 1102 bezw. 1084^0 sind also um 19^0[2]) zu vermindern, d. h. auf 1083^0 bezw. 1065^0.

Um nun das von uns angewandte Pyrometer und unsere Methode zu kontrollieren, schmolzen wir in einem Tiegel aus reiner Magnesia im Heräusofen 150 Gramm elektrolytisch gefälltes Kupfer. Wir benutzten zur Temperaturmessung dasselbe Le Chatelier-Element, welches uns bei unseren Haltepunkts-

[1]) Die Temperaturangaben beziehen sich auf das von Heyn verwandte Le Chatelier-Element.

[2]) Fehler des Versuchspyrometers.

bestimmungen gedient hatte. Die Drähte wurden durch eine Kanüle aus Marquardscher Masse isoliert und das ganze Element wurde durch ein unten geschlossenes Rohr [1]) aus derselben Masse vor der direkten Berührung mit der Schmelze geschützt. Das Resultat zweier Proben war, daß der Zeiger unseres Galvanometers bei 1040° stillstand, dann langsam wieder auf 1045° stieg, um schließlich nach Ablauf von 6 Minuten 9 Sekunden schnell wieder zu fallen. 1040° unserer Meßinstrumente war also die Temperatur der unterkühlten eutektischen Lösung, 1045° diejenige der Erstarrung. Wir hatten sonach den früher gefundenen Werten je 20° (1065°—1045°) zuzuaddieren.

Resultate der Haltepunktsbestimmungen.

Wie die beiliegenden Kurven erkennen lassen, liegt die eutektische Temperatur für kupferhaltiges Eisen mit 0,14% C bei 620°—640°. Sie ist also durch Kupfer um 60°—80° herabgesetzt. Dieses Resultat bestätigt die Erfahrung der Praxis, daß kupferhaltiger Stahl sich leichter härten läßt, als kupferfreier.

AR2 ließ sich nur bei den Schmelzen 2b, 4 und 8 feststellen. Er liegt bei 780°, ist also durch den Kupfergehalt nicht verändert worden.

AR3 liegt nach Heyn für kupferfreies Eisen mit 0,14% C bei ca. 900°.[2]) Bei den kupferhaltigen Schmelzen 4, 8, 9 und bei der neuen Schmelze liegt

---

[1]) Pyrometerschutzrohr.

[2]) Wie oben erwähnt, liegt AR3 für Eisen mit 0,08% C bei 910°. Aus dem Heynschen Schaubild „Die Metallographie im Dienste der Eisenhüttenkunde, Seite 28“, ergibt sich, daß zwischen 0 und 0,2% C AR3 ziemlich regelmäßig um 2° für je 0,01% C mehr fällt.

AR3 wesentlich niedriger. Er fällt von 870° bei 0,852% Cu bis zu 790° bei 22,16% Cu.

In Schmelze 2b mußte zunächst noch die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ausgeführt werden, welche vorher unterlassen worden war. Es ergab sich 0,0099 CO_2 in 5 Gramm entsprechend 0,0027 C in 5 Gramm, also 0,054% C.

AR3 dieser Schmelze liegt also mit 910° etwas niedriger als bei kupferfreiem Eisen desselben Kohlenstoffgehaltes (ca. 915°).[1])

1) Wie oben erwähnt, liegt AR3 für Eisen mit 0,08% C bei 910°. Aus dem Heynschen Schaubild „Die Metallographie im Dienste der Eisenhüttenkunde, Seite 28", ergibt sich, daß zwischen 0 und 0,2% C AR3 ziemlich regelmäßig um 2° für je 0,01% C mehr fällt.

Beschreibung der Abbildungen.

Figur 1. Kupferfreies Flußeisen mit 0,12% C, 0,38% Mn, 0,05% P. Mit Kupferammoniumchlorid geätzt. 140fache Vergrößerung. Die dunklen Punkte sind Perlit. Die Figuren stellen das Grenzliniennetz der Ferritkristallite dar.

Figur 2. Schmelze 8 mit 7,72% Cu. Mit Kupferammoniumchlorid geätzt. 140fache Vergrößerung. Die Ferritkristallite erscheinen wesentlich größer, als bei kupferfreiem Material. Ihre Grenzlinien sind krumm und ineinander gebuchtet.

Figur 3. Schmelze 9. Nur poliert, nicht geätzt. 65fache Vergrößerung. Zwischen den eisenfarbigen Partien zeigen sich die kupferfarbigen Zwischenwände.

Figur 4. Schmelze 11. Mit Kupferammoniumchlorid geätzt. 1000fache Vergrößerung. Die helleren Flecke sind blaues Kupfersulfür.

Figur 5. Schmelze 1. Mit Salpetersäure 1:50 geätzt, und weiter als Kathode in Schwefelsäure 1:50 dem Strom eines Meidinger Elementes ausgesetzt. 1000fache Vergrößerung.

Figur 6. Schmelze 2b. Mit konzentrierter Salpetersäure geätzt. 1000fache Vergrößerung.

Figur 7. Schmelze 8. Mit konzentrierter Salpetersäure geätzt. 1000fache Vergrößerung.

Figur 8. Schmelze 2b. Zementiert und mit Kupferammoniumchlorid geätzt. 140fache Vergrößerung. Das Bild zeigt große Cementitpartien, deren erhabene Lage im Gesichts-

feld deutlich an den Schattenlinien zu erkennen ist. Die dunklen Auflagerungen auf dem Cementit sind wahrscheinlich Kupfersulfür.

Figur 9. Schmelze 2b. Zementiert und mit Kupferammoniumchlorid geätzt. Randpartie mit Hartit. 140fache Vergrößerung.

Figur 10. Schmelze 9. Zementiert und mit Kupferammoniumchlorid geätzt. 140fache Vergrößerung. An Stelle der noch teilweise erkennbaren dunklen kupferfarbigen Gänge treten in dieser Randpartie helle Cementitgänge mit dunkler Auflagerung von Schwefelkupfer auf.

Figur 11. Ein Teil des schwammigen Eisens, welches sich nach dem Schmelzen einer neuen Legierung 9 mit viel Holzkohle im Porzellanfeuer im Tiegel vorfand. $2^1/_2$fache Vergrößerung. Die Aufnahme hat bei Tageslicht stattgefunden. Die Platte ist retouchiert worden.

Figur 12. Ein Schliff des kupferfarbigen Regulus derselben Schmelzprobe. Nur poliert. 140fache Vergrößerung. Die streifigen Partien stellen das Eutektikum von Kupfer und Kupferoxydul dar. Die in der homogenen (kupferfarbigen) Grundmasse liegenden (blauen) Flecke sind Kupferoxydul und Kupfersulfür.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Wilhelm Mueller, wurde geboren am 14. April 1869 zu Leipzig als Sohn des Eisenbahnbeamten Karl Theodor Mueller und seiner Ehefrau Johanna Alma geb. Schwerdfeger. Ich bin evangelisch-lutherisch.

Nach fünfjährigem Besuche der Realschule zu Meerane i. S. bestand ich daselbst Ostern 1885 die Reifeprüfung, und am Realgymnasium zu Zwickau die gesetzlich für den Eintritt in den Apothekerberuf vorgeschriebene Ergänzungsprüfung in der lateinischen Sprache.

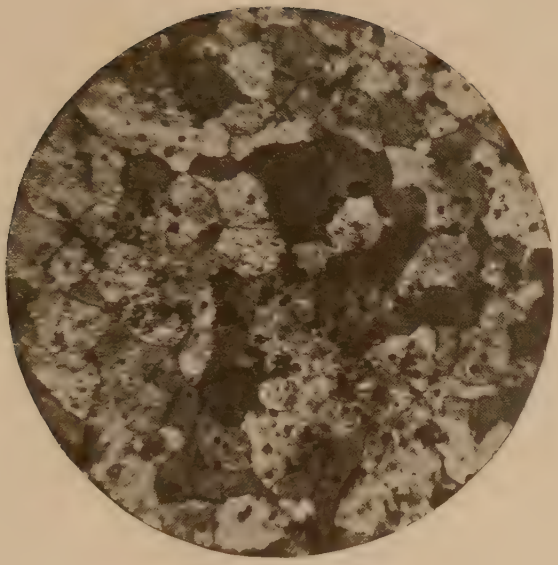
Von Ostern 1885 bis Ostern 1888 erlernte ich die Pharmazie in Olbernhau. Nach Ablauf der dreijährigen Konditionszeit studierte ich von Ostern 1891 bis zum 15. Februar 1893 in Leipzig Pharmazie.

Nach daselbst bestandenem Staatsexamen war ich als Apotheker tätig in Ölsnitz i. V., Basel, Elberfeld, Düsseldorf, Würzburg und Dortmund. Meiner Militärpflicht genügte ich vom 1. Oktober 1893 bis zum 30. September 1894 als Apotheker in Stettin.

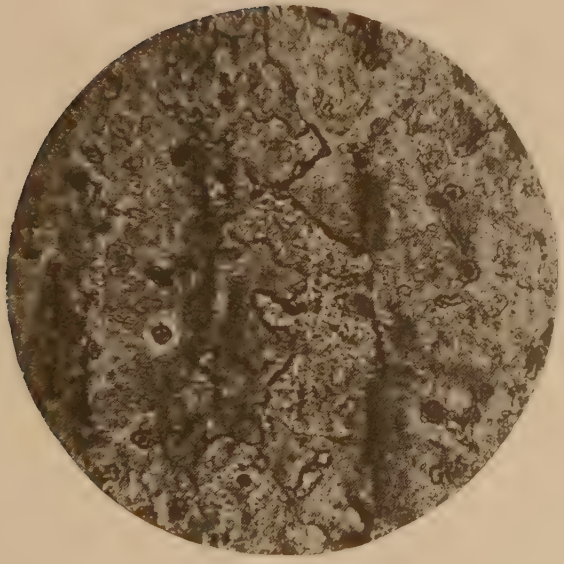
Anfang 1898 reiste ich nach Yokohama in Japan, wo ich vom 15. Februar 1898 bis zum 31. August 1903 in der dortigen deutschen Apotheke erst als Angestellter, dann als Pächter und schließlich als Besitzer meinen Beruf ausübte. Gleichzeitig betrieb ich ein öffentlich chemisches Laboratorium, nachdem ich durch das Kaiserlich deutsche Generalkonsulat ein für allemal als Sachverständiger für chemisch-technische Fragen vereidet worden war.

Nach Verkauf meiner Apotheke studierte ich vom Wintersemester 1903/04 bis zum Ende des Wintersemesters 1904/05 in Leipzig Chemie. Am 14. März 1905 bestand ich in Döbeln die Realgymnasialreifeprüfung. Im Sommersemester 1905 studierte ich in Leipzig Chemie und Medizin. Am 19. Juli 1905 beendete ich mein chemisches Verbandsexamen. Im Wintersemester 1905/06 studierte ich in Berlin Medizin. Daselbst arbeite ich vom Anfang August 1905 bis Ende März 1906 in der Königlichen Bergakademie an meiner Dissertation. Im September 1905 bestand ich in Leipzig die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker.

In Leipzig hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Beckmann, Boehm, Chun, Correns, Privatdozent Dr. Deussen, Professoren Fischer (Botanik), Fischer (Mathematik), Hasse, Held, Ostwald, Pfeffer, Rabl, Wiedemann und Wislicenus, in Berlin die der Herren Professoren Engelmann, F. E. Schulze und Waldeyer. Ich arbeitete praktisch in den chemischen Laboratorien der Herren Professoren Beckmann, Ostwald und Wislicenus, in den Laboratorien des Herrn Professor Wedding für Kleingefüge und des Herrn Privatdozent Dr. Krug für Eisenprobierkunst an der Königlichen Bergakademie zu Berlin, und nahm Teil an einem pharmakognostischen Praktikum bei Herrn Professor Boehm in Leipzig und an den Präparierübungen in der Anatomie zu Berlin.



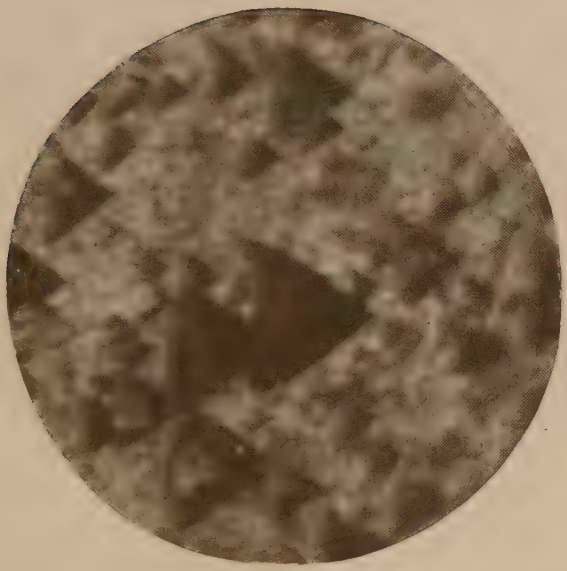
Figur 1.



Figur 2.

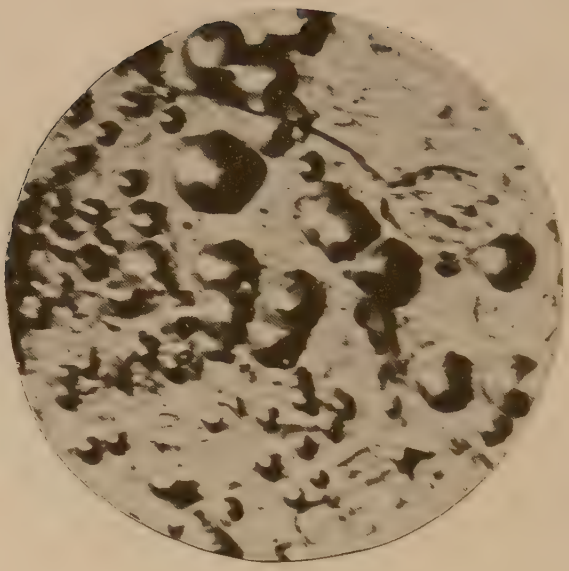
Figur 3.

Figur 4.

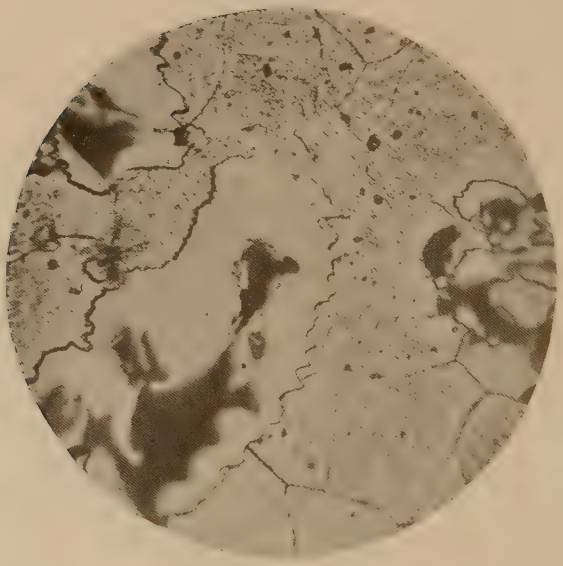


Figur 5.

Figur 6.



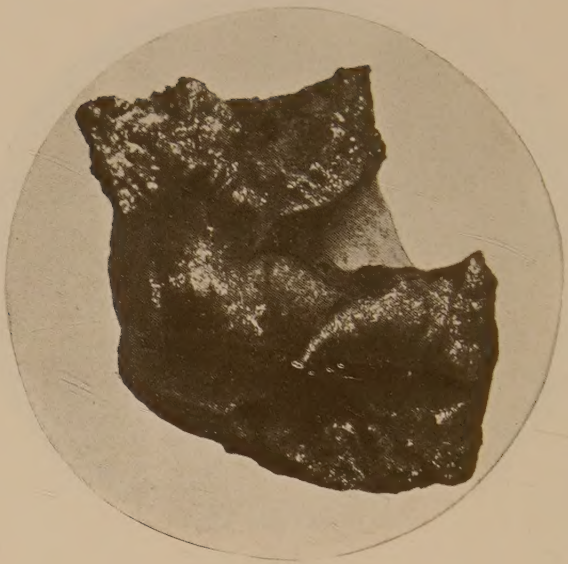
Figur 7.



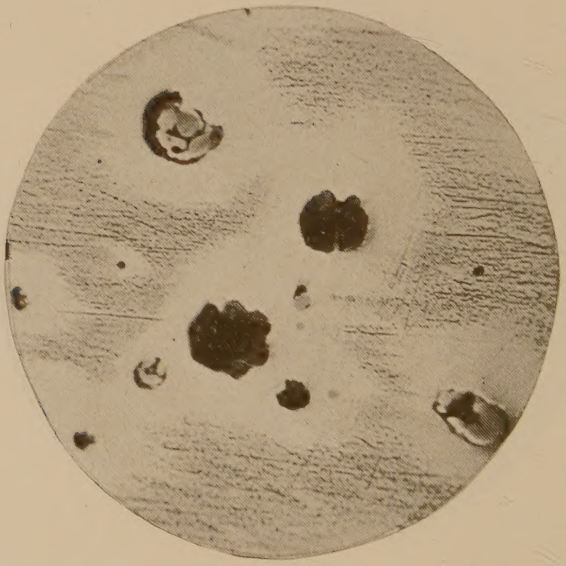
Figur 8.

Figur 9.

Figur 10.

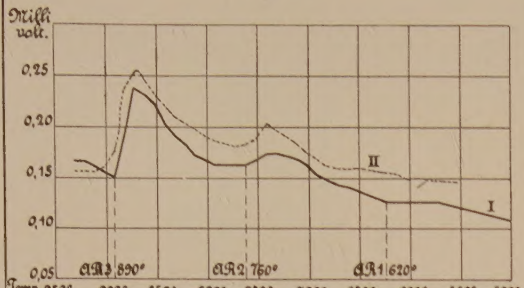


Figur 11.



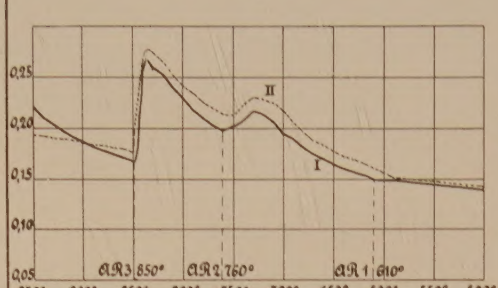
Figur 12.

Fig. 1.



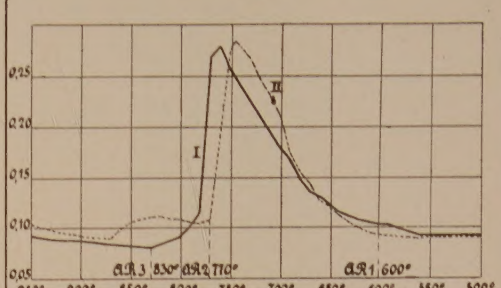
Schmelze 26.

Fig. 2.



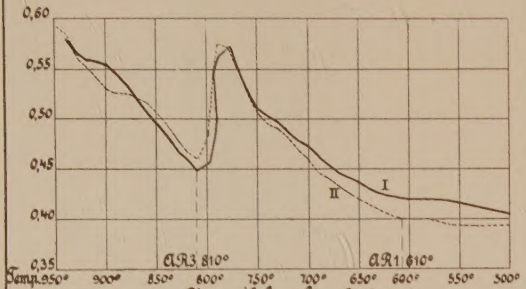
Schmelze 4.

Fig. 3.



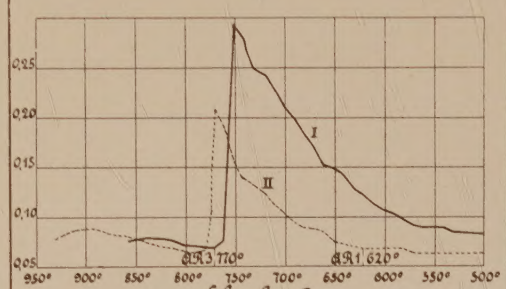
Schmelze 8.

Fig. 4.



Neue Schmelze Eu 9 19%

Fig. 5.



Schmelze 9.

Die Temperaturen sind die mit dem Pyrometer gefundenen. Es ist also stets 20° Celsius zuzuaddieren.

Die ununterbrochenen Linien stellen die Resultate der ersten Bestimmungen dar, die punktierten Linien die Resultate der zweiten Bestimmungen.